

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Lovreškov

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, prosinac 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Lovreškov

**UTJECAJ MOLNE MASE POLIMERNOG ADITIVA NA
SNIŽENJE TECIŠTA MOTORNOG ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Ante Jukić
2. Prof. dr. sc. Mirela Leskovic
3. dr. sc. Fabio Faraguna

Zagreb, prosinac 2015.

Zahvale:

Zahvaljujem se svojoj obitelji što su vjerovali u mene, podržavali i motivirali u svemu te bili uz mene kad je bilo najteže.

Zahvalila bih se prof. dr. sc. Anti Jukiću na pruženoj mogućnosti da unaprijedim svoje znanje radeći na završnom radu, Rektorovoj nagradi te na diplomskom radu na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Hvala Vam na strpljenju i konstruktivnim komentarima koji su mi omogućili da sve uspješno završim.

Također, zahvalila bih se i dr. sc. Fabiju Faraguni koji je uvijek bio spreman odvojiti vremena za pružit pomoć, na bezuvjetno pruženom znanju te na ukazanom strpljenju i razumijevanju.

I zahvalila bih se svim kolegama i prijateljima koji su ispunili moj studentski život smijehom i radošću te se nadam da ćemo i dalje stvarati divne uspomene.

SAŽETAK

U ovom radu istraživana su svojstva polimernih aditiva mazivih ulja na osnovi poli(metil-metakrilat-co-dodecil-metakrilat-co-oktadecil-metakrilata) različitih sastava. Sinteza polimernih aditiva provela se kopolimerizacijom triju monomera radikalskim mehanizmom uz monofunkcionalni peroksidni inicijator i n-dodecil merkaptan kao prijenosnik rasta lanca, u otopini mineralnog baznog ulja, pri izotermnim uvjetima (91 °C). Udjel monomera u otopini bio je u 50 mas. %. Polimerizacije su provedene u šaržnom kotlastom reaktoru. Sintetizirano je 13 polimernih aditiva različitih sastava i uz različite koncentracije prijenosnika lančane reakcije. Konverzija monomera i sastav sintetiziranih polimernih aditiva određeni su $^1\text{H-NMR}$ spektroskopijom. Dobivene su konverzije od 97-99,5 % te je utvrđeno da sastav reakcijske smjese nema značajnog utjecaja na konverziju provedenih reakcija. Sastavi kopolimera ne razlikuju se znatno od početnih sastava smjesa monomera. Raspodjele molekulskih masa polimera određene su kromatografijom isključenja prema veličini. Dobivene su unimodalne krivulje raspodjele, a maseni prosjeci za sintetizirane polimere se kreću od 239 do 451 kg mol⁻¹. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom istražena su toplinska svojstva otopina polimera u ulju (polimerizacijskih šarži). Smanjenjem udjela metil-metakrilata i povećanjem dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata u terpolimeru dolazi do pomaka temperatura taljenja i kristalizacije prema višim vrijednostima. Povećanjem udjela komonomera s dugolančanim bočnim skupinama raste udio kristalne faze. Dobiveni rezultati iskorišteni su za modeliranje svojstava polimernih aditiva upotrebom računalnog programa *Design Expert* kako bi se odredilo optimalno područje primjene aditiva. Modeliranjem su dobiveni značajni modeli za međuovisnost temperature kristalizacije i viskoznosti razrijeđenih otopina o strukturi i sastavu polimera. Iz dobivenih rezultata zaključuje se da se sintetizirani polimerni aditivi mogu koristiti kao snižavala tecišta kako bi se unaprijedila primjenska svojstva mineralnog baznog ulja.

Ključne riječi: mineralno bazno ulje, metil-metakrilat, dodecil-metakrilat, oktadecil-metakrilat, polimerni aditiv, tecište

SUMMARY

In this thesis properties of poly(methyl-methacrylate-co-dodecyl-methacrylate-co-octadecyl-methacrylate) with different compositions were added to base mineral oil and were investigated as pour point depressant. Synthesis of polymeric additives was conducted by free-radical copolymerization with monofunctional peroxide initiator and n-dodecyl mercaptan as chain transfer agent, in mineral oil as a solvent, under isothermal conditions (91 °C). Monomers share in a solution was 50 wt. %. Polymerizations were conducted in batch reactor. Total of 13 polymer additives were synthesized with different share of monomers and with different amount of chain transfer agent. Conversion and composition of additives were determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. Conversion ranged from 97.0 to 99.5 % and there was no influence of composition on the obtained conversion. Composition of polymer additives did not differ a lot from initial monomer mixture. Molecular weight distributions were determined with gel permeation chromatography. Unimodal distribution curves were obtained and molecular weight averages of synthesized polymer additives ranged from of 239 to 451 kg mol $^{-1}$. Differential scanning calorimetry was used to determine thermal properties of polymers in mineral oil. Share decreases of methyl methacrylate in polymer causes increase of melting temperature and crystallization temperatures. Crystalline phase share in polymer increases with share of long side chain comonomers. Obtained results were processed by *Design Expert* program to determine optimal application properties of pour point depressants. Valid models were obtained that show correlation between crystallization temperature and viscosity of diluted solutions with polymer composition. The results indicate that synthesized polymers have adequate (satisfactory) abilities to be used as pour point depressants.

Key words: base mineral oil, methyl-methacrylate, dodecyl-methacrylate, octadecyl-methacrylate, polymer additive, pour point

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. MINERALNA BAZNA ULJA	2
2.2. PARAFINI	3
2.3. POLIMERNI ADITIVI	4
2.3.1. Struktura metakrilatnih monomera i polimera	4
2.3.2. Kemijska svojstva polimernih aditiva	6
2.3.3. Fizikalna svojstva polimernih aditiva	7
2.4. SNIŽAVALA TECIŠTA	8
2.4.1. Mehanizam djelovanja snižavala tecišta	8
2.4.2. Odabir snižavala tecišta	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. MATERIJALI	12
3.1.1. Bazno ulje	12
3.1.2. Monomeri	12
3.1.3. Inicijator	13
3.1.4. Prijenosnik rasta lanca	14
3.2. POSTUPCI PRIPRAVE I SINTEZE	14
3.2.1. Sinteza terpolimera kao polimernog aditiva	14
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	15
3.3.1. Magnetska rezonancija jezgre, ¹ H-NMR metoda	15
3.3.2. Kromatografija isključenja po veličini, GPC/SEC analiza	17
3.3.3. Kapilarna viskozimetrija	18
3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC	19
4. REZULTATI	21
4.1. SINTEZA POLIMERNOG ADITIVA	21
4.1.1. Praćenje viskoznosti pomoću okretnog momenta miješalice	22
4.1.2. Određivanje konverzije monomera pomoću nuklearne magnetske rezonancije jezgre	24
4.2. KARAKTERIZACIJA POLIMERNOG ADITIVA	26
4.2.1. Određivanje molekulskih masa pomoću kromatografije isključenja po veličini	26
4.2.2. Određivanje sastava polimernog aditiva pomoću nuklearne magnetske rezonancije jezgre	29
4.2.3. Određivanje viskoznosti razrijeđenih otopina polimernog aditiva u baznom ulju	30
4.2.4. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom	32
4.3. OPTIMIRANJE PODRUČJA PRIMJENE POLIMERNIH ADITIVA	38
5. ZAKLJUČAK	46
6. LITERATURA	48

1. UVOD

Razvoj polimetakrilata (PAMA ili PMA) kao aditiva za podmazivanje započeo je njihovom prvom sintezom sredinom 1930-tih u tvrtki Rohm&Hass (danas RohMax). Kako se dodavanjem PAMA aditiva postiglo znatno povećanje viskoznosti mineralnih baznih ulja pri višim temperaturama, u komercijalnu proizvodnju PAMA krenulo se za vrijeme Drugog svjetskog rata prepoznavši moguću primjenu u zrakoplovnoj industriji kao hidrauličkog fluida, ali i u vozilima kao višenamjenskog maziva.¹

Do danas razvile su se mnoge vrste polimernih aditiva od kojih se metakrilatni polimerni aditivi kao takvi najčešće koriste u automobilske industriji. Metakrilatni aditivi dodaju se mazivim uljima kako bi im poboljšali svojstva viskoznosti, tećišta i indeksa viskoznosti. Ovi aditivi najčešće su sastavljeni od triju monomera od kojih je barem jedan kratkog alkilnog lanca, a druga dva su dugog ili srednje dugog lanca. Omjer ovih monomera se mijenja kako bi se postigla optimalna svojstva polimera za odgovarajuću svrhu. Monomeri se ciljano ugrađuju u strukturu makromolekule u odgovarajućim omjerima te tako monomeri s kratkolančanim alkilnim bočnim skupinama pridonose prostornoj udaljenosti parafinskih kristala koji nastaju sniženjem temperature, monomer srednje duljine bočnog alkilnog lanca utječe na konformacijske promjene makromolekulnog statističkog klupka s temperaturom, dok oni s dugolančanim alkilnim bočnim skupinama pridonose sniženju tećišta maziva.

Osim o sastavu, primjenska svojstva polimernih aditiva ovise o većem broju strukturnih čimbenika, posebice molekulskim masama i njihovoj raspodjeli, temperaturnim konformacijskim promjenama molekula, veličini, udjelu i rasporedu sekvencija ponavljanih jedinica, vrsti i veličini bočnih alkilnih skupina kao i vrsti i svojstvima otapala, baznog mineralnog ulja.²

Prisutnost parafina u mineralnim baznim uljima može predstavljati problem prilikom sniženja temperature jer se njihovim geliranjem i taloženjem narušavaju primjenska svojstva mazivih ulja. Što je veća duljina lanca prisutnog parafina on će kristalizirati pri višim temperaturama. Dodavanjem *n*-alkil-metakrilatnih polimernih aditiva omogućuje se pomak tećišta prema nižim temperaturama kokristalizacijom bočnih lanaca aditiva s parafinima.

Od prve sinteze, mnoga ispitivanja provela su se s raznim metakrilatima i drugim vrstama monomera kako bi se našli aditivi s optimalnim primjenskim svojstvima. U ovom radu bit će opisana sinteza i karakterizacija dobivenih alkil-metakrilatnih polimernih aditiva te njihovi fazni prijelazi kako bi se korelirala strukturna i primjenska svojstva polimernih aditiva.

2. OPĆI DIO

2.1. MINERALNA BAZNA ULJA

Maziva ulja su kapljevine sa svojstvima smanjenja trenja tarnih površina tj. smanjenja utroška energije pri radu motora, strojeva i uređaja što dovodi do smanjenja ukupnih troškova i povećanja produktivnosti. Maziva ulja se prema sastavu dijele na sintetska i mineralna bazna ulja. Sintetska ulja su dobivena sintetskim metodama i definirane su kemijske strukture i optimalnih svojstava podmazivanja. Ona se proizvode izravno organskim sintezama, a najpoznatiji su oligomeri α -olefina, poliesteri, polieteri i dr. Primjenjuju se u svim područjima u kojima se primjenjuju i mineralna ulja, ali su boljih mazivih svojstava, velike toplinske i oksidacijske postojanosti, a time i veće cijene.

Mineralna bazna ulja po kemijskom sastavu su smjesa viših ugljikovodika dobivenih preradom nafte, a pretežito se sastoje od alikliranih naftena i alkiliranih aromatsko-naftenskih ugljikovodika sastavljenih od molekula s 25-40 C atoma (parafini, izoparafini, nafteni, aromati, hibridni spojevi) s vrelištem od 260 do 365 °C pri 0,1 bara. Sirovina za proizvodnju mineralnih ulja je ostatak atmosferske destilacije, frakcija sa vrelištem preko 350 °C koja se vakuumskom destilacijom odvaja u nekoliko destilacijskih frakcija i ostatak. Sastav baznog ulja varira ovisno o početnom sastavu nafte od koje se dobiva, o procesima prerade nafte, o procesu deparafinacije. Budući da su izoparafini visokog indeksa viskoznosti, kao takvi imaju dobra niskotemperaturna svojstva što ih čini poželjnima u baznom ulju. Međutim, mala promjena u njihovoj molekularnoj strukturi može značajno pridonijeti razlici u temperaturama tecišta. Granati ugljikovodici u velikom postotku mogu zaustaviti proces kristalizacije. Procesi poboljšanja svojstava baznog mineralnog ulja dijele se na poboljšanje indeksa viskoznosti (dearomatizacija) kapljevinskom ekstrakcijom selektivnim otapalima ili blagim krekiranjem, poboljšanje tecišta solventnom deparafinacijom (deparafinacija kristalizacijom), katalitičkom selektivnom razgradnjom i/ili izomerizacijom parafinskih ugljikovodika, deasfaltacijom.³

Nakon prerade, svojstva baznog ulja se mogu poboljšati i dodavanjem aditiva u malim količinama. Aditivi se dodaju u količinama do 20 %, a mogu poboljšavati jedno ili više (fizikalna i/ili kemijska) svojstava. Neka od važnijih fizikalnih svojstava mazivih ulja su i viskoznost, indeks viskoznosti, stabilnost pri smičnom naprezanju i tecište; od kemijskih svojstava važnija su oksidacijska i toplinska postojanost te zaštita od korozije.

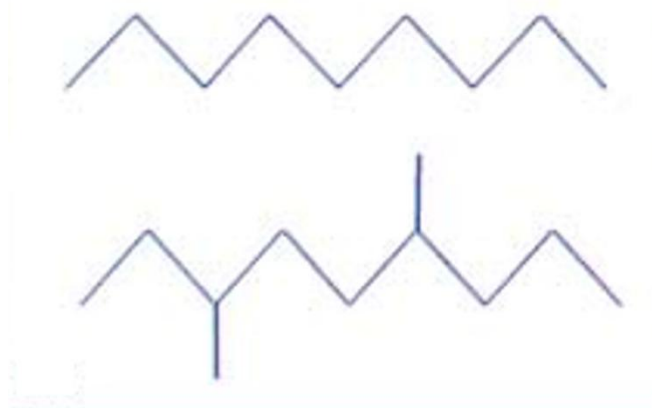
Jedno od važnijih fizikalnih svojstava mazivih ulja je i tecište. Postupnim hlađenjem mazivih ulja dolazi do kristalizacije prvotno ravnolančanih viših parafina i gubitka prozirnosti (točka zamućenja). Daljnjim hlađenjem postupno dolazi do povećanja kristalne faze koja priječi tečenje te, konačno, do gubitka tečljivosti (tecište). Obje temperature (temperature točke zamućenja i tecišta) određuju se prema normiranim metodama (ASTM D 5949).³

Dodavanjem aditiva mazivim uljima postižu se značajna sniženja temperature tečišta, a danas su najznačajniji aditivi na osnovi poli(alkil-metakrilata) (PAMA).¹

2.2. PARAFINI

Alkani ili parafini su zasićeni ugljikovodici opće formule C_nH_{2n+2} , temeljni su sastojci svih nafti prisutni u rasponu od 15-60 % ovisno o njezinu podrijetlu. Ako se u nafti nalazi veći udio parafina (u odnosu na naftene i aromate) govori se o parafinskoj nafti.³

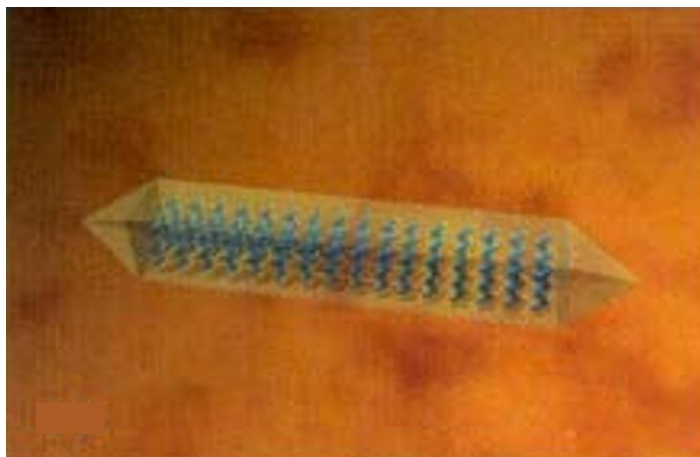
Parafine možemo podijeliti na normalne (ravnolančane) parafine (n-parafini), izoparafine (sadrže $-CH_3$ na prvom ugljikovom atomu) i granate parafine (sadrže $-CH_3$ ili druge alkilne skupine uzduž lanca molekule). Kemijske strukture parafina prikazane su na **Slici 2.1**. Prema broju ugljika u lancu parafina dijelimo ih na plinove (C_1 - C_4), kapljevine (C_5 - C_{16}) i čvrste tvari ($> C_{17}$). Vrelišta n-parafina linearno rastu s porastom molekulske mase, a izravno ovise i o molekulskoj građi. Grananjem parafinima smanjuje se temperatura vrelišta; što je veći stupanj grananja to će parafin imati manje vrelište.



Slika 2.1. Strukture parafina

Preradom nafte dobivaju se produkti koji sadrže parafine različitih duljina lanca i u različitim udjelima. Vakuumskom frakcijskom destilacijom nastaje veći broj frakcija i pretežito služi za dobivanje mineralnog baznog ulja. Kako bi se povećala kvaliteta mazivog ulja, sekundarnim procesima n-parafini se prevode u izoparafine (izomerizacija) ili u parafine kraćih molekulskih lanaca (kreiranje, hidrokreiranje). Parafini u mazivim uljima onemogućuju protjecanje ulja pri niskim temperaturama u motoru jer se smanjenjem temperature počinju formirati parafinski kristali i zbog toga se nastoje ukloniti iz mazivih ulja. Duge ravnolančane molekule parafina prve će kristalizirati dok kraće molekule kristaliziraju sporije. Oblik parafinskog kristala može se vidjeti na simulaciji prikazanoj na **Slici 2.2**.

Daljnjim hlađenjem dolazi do formiranja nakupina kristala koje formiraju gel-mreže (**Slika 2.3.**).



Slika 2.2. Oblik teorijski prikazanog parafinskog kristala⁴

Stvaranjem tih nakupina otežava se protjecanje motornog ulja što može dovesti do kvara motora. Kako bi se spriječilo nastajanje takvih kristalnih nakupina, u motorno ulje dodaje se polimerni aditiv.



Slika 2.3. Teorijski prikaz nakupina parafinskih kristala⁴

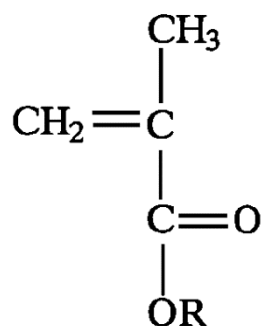
2.3. POLIMERNI ADITIVI

Danas značajnu ulogu aditiva za snižavanje tecišta motornih ulja imaju polimerni aditivi od kojih su najpoznatiji polimetakrilati. Komercijalni razvoj ovih aditiva kao aditiva za unaprjeđenje indeksa viskoznosti počeo je početkom Drugog svjetskog rata. Proizvodili su se za Američku vojsku, a nakon rata za automobilsku i druge industrije s raznim namjenama.¹

2.3.1. Struktura metakrilatnih monomera i polimera

Danas se istražuju razni metakrilatni monomeri u svrhu dobivanja optimalnog aditiva za određenu svrhu. Odabrani monomeri se međusobno razlikuju po duljini alkilnog lanca.

Kratkolančani alkilni lanac sadrži 1-7 C atoma, srednji ima 8-14 C atoma, a dugolančani ima više od 14 C atoma. Općenita struktura metakrilatnog monomera prikazana je na **Slici 2.4.** gdje **R** predstavlja alkilni lanac. Molekule metakrilatnih monomera sastoje se od četiri karakteristična dijela: ugljik-ugljik dvostruke veze koja služi kao mjesto gdje će se nadovezati novi monomer u procesu polimerizacije; esterska funkcionalna skupina koja polarizira dvostruku vezu i time je aktivira u procesima polimerizacije¹ te kao zapreka tijekom procesa kristalizacije⁴; alkilni lanac koji, ovisno o duljini lanca, pridonosi kvaliteti polimernih aditiva mazivih ulja; metilna grupa koja štiti estersku grupu od kemijskih napada, i povezuje se s hidrolitičkom stabilnosti.¹



Slika 2.4. Strukturna formula alkil-metakrilata

Monomeri s kratkim alkilnim lancima služe da stvore razmak između dugih lanaca kako bi se kontrolirao rast parafinskih kristala, dok dugolančani dolaze u interakciju s parafinima iz ulja (**Slika 2.5.**). Kombiniranjem udjela pojedinih metakrilatnih monomera dobivaju se polimerni aditivi određenih svojstava koji se onda koriste za poboljšanje indeksa viskoznosti, sniženje tecišta, kao disperzanti i sl.



Slika 2.5. Polimerni aditiv s dugim bočnim alkilnim lancima (plavo); osnovni lanac polimernog aditiva (žuto)⁴

Primjenska svojstva polimernih aditiva ovise i o topljivosti, viskoznosti otopina, molekulskim masama i njihovoj raspodjeli, temperaturnim konformacijskim promjenama molekula, veličini, udjelu i rasporedu sekvencija ponavljanih jedinica, vrsti i veličini bočnih alkilnih skupina kao i svojstvima otapala (mineralnog baznog ulja).²

Dodavanjem monomera u različitim omjerima radikalskom polimerizacijom u otopini uglavnom se dobivaju statistički polimeri. Mnoge reakcije se provode u reaktorima uz dodavanje inicijatora kako bi se ubrzala kemijska reakcija raspadanjem molekula inicijatora na radikale. Temperatura polimerizacije određena je vremenom poluraspada inicijatora, a pri tome se mora paziti da se ne prijeđe temperatura raspada polimera / otapala.

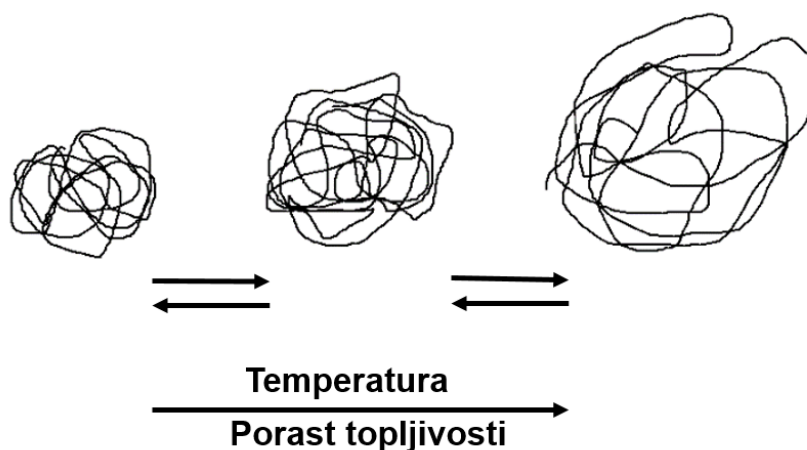
Vrlo bitan faktor prilikom sinteze polimera je i molekulska masa polimernog aditiva. Cilj je dobiti polimer točno određene molekulske mase (određen raspon molekulskih masa) kako bi se postigla odgovarajuća smična stabilnost za određenu primjenu. Kako bi se kontrolirala molekulska masa polimernih aditiva u reakcijsku smjesu dodaje se prijenosnik rasta lanca (PRL). Kao PRL najčešće se koriste merkaptani. Vrlo je bitno odabrati vrstu i količinu PRL-a koja se dodaje u smjesu jer treba voditi računa da uz njega postoje i drugi faktori koji utječu na molekulsku masu polimernog aditiva. Na stupanj polimerizacije mogu utjecati i koncentracija inicijatora, koncentracija otapala i prijenos rasta lanca na otapalo, te temperatura reakcije.¹

2.3.2. Kemijska svojstva polimernih aditiva

Polialkil-metakrilati (PMA) su vrlo stabilni materijali i kao takvi se koriste kao aditivi za poboljšanje indeksa viskoznosti mazivih ulja, snižavala tecišta, disperzanti i dr. Potencijalne reakcije kojima podliježu polimetakrilati su hidroliza, depolimerizacija, piroliza esterske grupe, oksidacija i degradacija prilikom smicanja, ali su potrebni vrlo snažni uvjeti. Iako PMA nisu podložni hidrolizi jer okolina u kojoj se esterska grupa nalazi je hidrofobna, do hidrolize može doći u ekstremnim uvjetima. Također, do depolimerizacije dolazi pri visokim temperaturama (> 235 °C). Potencijalna reakcija je i piroliza esterske grupe. Toplinskom dekompozicijom bočnog lanca nastaje alfa-olefin iste duljine lanca kao i bočni lanac te kiselina koja bi mogla reagirati se susjednim esterom kako bi nastao alkoholni ciklički anhidrid. Druga reakcija bi bila da reagira sa susjednom kiselinom i nastaje ciklički anhidrid uz oslobađanje molekule vode. Posljedica ovih reakcija je gubitak aktivnosti polimera kao aditiva. Prilikom izlaganja polimernog aditiva oksidacijskim uvjetima doći će do oksidacije što će rezultirati cijepanjem polimerne molekule. Kako nastaju dvije polimerne molekule manje molekulske mase u odnosu na početnu molekulu dolazi do gubitka prvotnih svojstava polimernog aditiva. Tako prilikom smicanja, koje se svrstava u fizikalna svojstva, može doći do pucanja C-C veze polimerne molekule što uzrokuje nastajanje dvije molekule manje molekulske mase te dolazi do smanjenja početne viskoznosti.¹

2.3.3. Fizikalna svojstva polimernih aditiva

PMA otopine u mazivim baznim uljima posjeduju visoke vrijednosti indeksa viskoznosti i izvrsnih su niskotemperaturnih svojstava. Sintezom snižavala tecišta, koja služe za kontrolu kristalizacije u mineralnim uljima, cilj je dobiti aditive koji će biti razgranati kako bi se kontrolirao rast kristala tako da ne utječu na protjecanje ulja. O njima više u poglavlju o snižavalima tecišta. Poboľšavala indeksa viskoznosti koriste se u mazivim uljima. To su molekule velike molekulske mase koje povećavaju viskoznost ulja kako bi se omogućio rad uređaja na višim temperaturama (u odnosu na ulje bez aditiva), a smanjuju viskoznost pri niskim temperaturama. Vrlo je bitna sama veličina molekule jer što je molekula veća to je veća i viskoznost. U otopini, polimerno klupko PMA aditiva se širi ili sažimlje ovisno o temperaturi. Pri niskim temperaturama ono se skuplja. Porastom temperature povećava se topljivost polimera u otopini i polimerno klupko se širi do određene veličine čime se povećava viskoznost otopine. Proces širenja i sažimanja je u potpunosti povrativ (**Slika 2.6.**).¹



Slika 2.6. Povrativi proces širenja/sažimanja PMA klupka u otopini

Primjenom smične sile doći će do trenutnog ili trajnog gubitka viskoznosti. Do trenutnog gubitka viskoznosti dolazi kada se primijene sile velikih smičnih brzina. Polimerno klupko pri visokim smičnim brzinama mijenja svoj oblik iz sferičnog u elongacijski (izduljeni) oblik koji zauzima manji prostor i time pridonosi smanjenju viskoznosti. Povećanjem smicanja molekule se i dalje deformiraju. U ovoj fazi ako dođe do smanjenja ili uklanjanja smicanja, molekule se vraćaju u prvotni oblik i nema trajnog gubitka viskoznosti. Prilikom prevelikih brzina smicanja, smicanje uzrokuje rastezanje i na kraju pucanje molekulskog klupka što uzrokuje gubitak viskoznosti. Pucanjem polimernog klupka dobivaju se od jedne polimerne molekule dvije manje koje nemaju jednaka svojstva kao i početna molekula.

Disperzanti su molekule PMA koje u strukturi imaju neki heteroatom kao npr. dušik (u aminima, amidima) ili kisik. Dodavanjem ovih heteroatoma dobiva se polarna molekula koja

se onda koristi kao disperzant. PMA disperzanti koriste se u motornim uljima kao zamjena za tradicionalne disperzante koji sprječavaju taloženje nastalog pepela.¹

Aditive možemo svrstati u tri grupe: poli(ugljkovodici) kao polialfaolefini, polimeri s polarnim kisikovim skupinama, kopolimeri koji sadrže i ugljikovodike i polarne skupine. Najčešće primjenjivana snižavala tecišta su PMA zbog visokog indeksa viskoznosti i izvrsnih niskotemperaturnih svojstava.² Snižavala tecišta mogu se koristiti kao maziva u automobilske industriji kao mazivo u motorima i transmisijama (mjenjačkim kutijama), zatim u industriji te u biorazgradivim fluidima.¹

2.4. SNIŽAVALA TECIŠTA

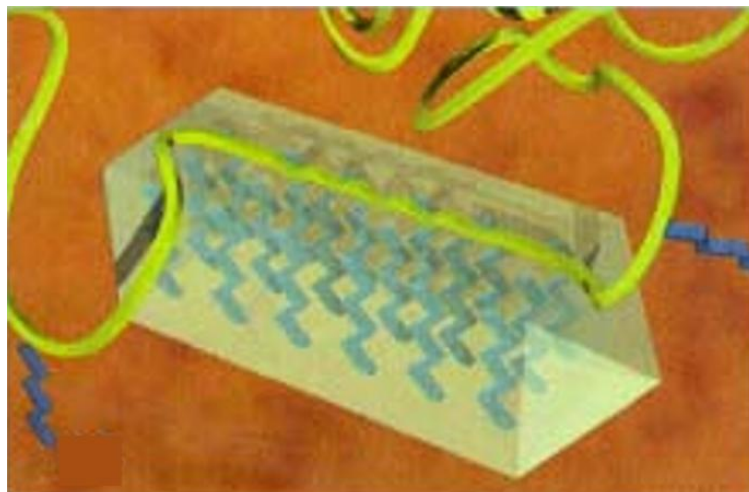
Snižavala tecišta (eng. *Pour point depressants*) su polimerne molekule koje se dodaju mazivim uljima kako bi se poboljšalo tečenje ulja pri niskim temperaturama. Čista ulja bez aditiva pri niskim temperaturama bila bi previše viskozna da neometano teku ili dolazi do geliranja. Dodavanjem snižavala tecišta poboljšavaju im se primjenska svojstva. U čistim uljima problem nastaje kad se tijekom procesa hlađenja ulje ponaša kao Binghamov fluid. Pri niskim temperaturama stvaraju se kristali koji zajedno čine gel-mrežu. Kad se motor upali, stvara se dovoljno energije uljnom pumpom da se razbiju slabe gel strukture koje se nalaze kod filtera ulja. Pumpom se napumpa mali udio ulja ostavljajući zrak kod filtera. Iako ostatak ulja može biti pri viskoznosti koja omogućuje pumpanje ulja, protok ulja je onemogućen zbog postojanja mreže kristala koja se stvorila. Zbog toga dolazi do pumpanja zraka u motor, a budući da zrak nema maziva svojstva, to može dovesti do kvara motora.¹

Dodavanjem snižavala tecišta (ST) mazivom ulju moguće je spustiti tecišta za 15-20 °C, a u nekim slučajevima čak i za 30 °C.² Monomeri za PMA aditiv su obično birani tako da sadrže duge i kratke bočne alkilne lance; monomeri s dugim lancem (najmanje 14 C atoma) bit će ugrađeni kao bočni (linearni ili razgranati) lanci koji će stupiti u interakciju s parafinima iz ulja dok monomeri s kratkim lancem služe kako bi se razmakli dugi lanci (**Slika 2.5.**). Takvim rasporedom bočnih lanaca sprječava se nakupljanje većih nakupina kristala tijekom procesa hlađenja i omogućava fluidnost ulja.

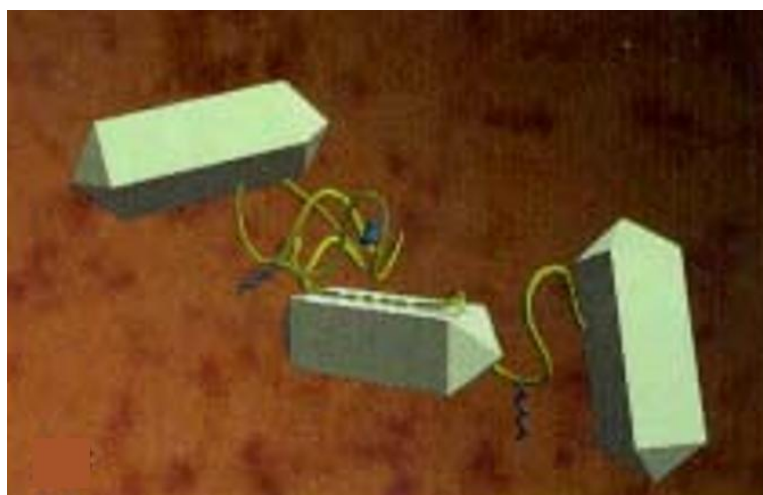
2.4.1. Mehanizam djelovanja snižavala tecišta

Općenito, snižavala tecišta djeluju mehanizmom usmjeravanja procesa kristalizacije parafinskih ugljikovodika prisutnih u baznom mineralnom ulju prema nastajanju manjih kristala i sprječavaju nastajanje kristalnih nakupina i gelova. Mineralna ulja sadrže parafine koji će kristalizirati pri niskim temperaturama i utjecati na tecljivost ulja. Prvo dolazi do

stvaranja dvodimenzionalnih kristala (**Slika 2.2.**) koji sliče igli, a daljnjim hlađenjem do trodimenzionalnih nakupina kristala (**Slika 2.3.**). Te nakupine kristala, među kojima se nalaze zarobljene molekule ulja, ometaju protok mazivog ulja i ovaj proces je još poznat kao geliranje.¹ Dodavanje PMA polimernog aditiva ulju omogućuje interakciju parafina s dugim alkilnim (parafinskim) bočnim lancima polimernog aditiva. Svojom strukturom, tj. kako su dugi bočni lanci odvojeni međusobno kratkim neutralnim lancima, polimerni aditiv onemogućuje stvaranje većih nakupina kristala koje bi ometale ili onemogućile protjecanje ulja. (**Slika 2.7.** i **2.8.**)



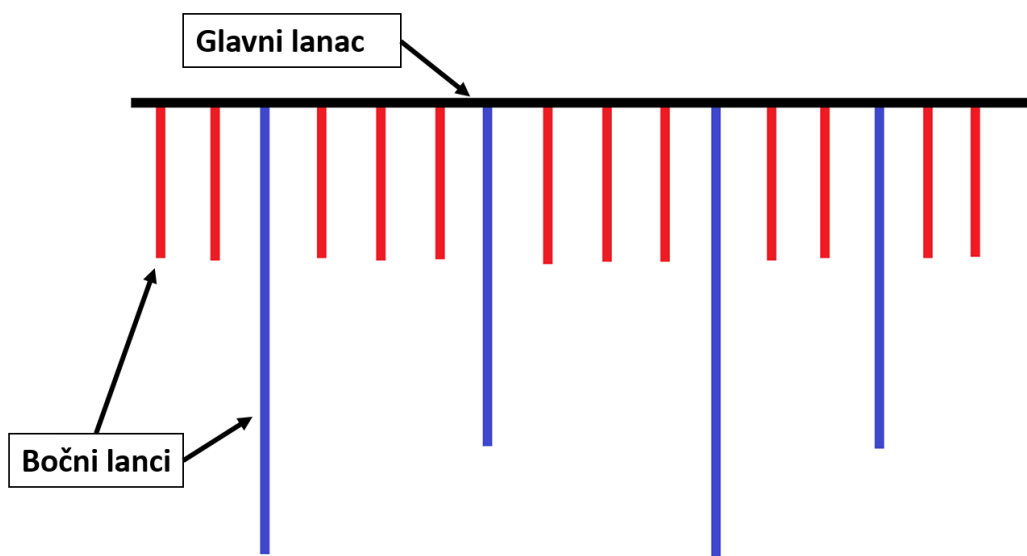
Slika 2.7. Kristalizacija parafina i dugih bočnih lanaca



Slika 2.8. Prostorno udaljeni kristali parafina i dugih bočnih lanaca

Jakost interakcije između parafina iz ulja i alkilnih bočnih lanaca polimernog aditiva (snižavala tecišta) je funkcija vrste i količine bočnih lanaca. Ta interakcija može se iskazati faktorom interakcije (engl. *Wax interaction factor*, WIF). To je metoda kojom se klasificiraju snižavala tecišta prema interakcijama parafina u ulju s alkilnim bočnim lancima snižavala

tećišta, a uračunata je količina alkilnih bočnih lanaca u snižavala tećišta i njihova snaga interakcije. Budući da se interakcija zasniva na fizikalnoj interakciji, vrlo su bitni odabir i količina ST-a. Dugi alkilni lanci moraju biti u ravnoteži s molekulama parafina u ulju kako bi došlo do interakcije među njima (sličnih duljina lanca). Niske vrijednosti WIF-a snižavala tećišta odgovaraju bolje s uljima koja imaju parafine kraćeg lanca, dok će bolji učinak ulja s dužim parafinima imati ST sa višim vrijednostima WIF-a.



Slika 2.9. Struktura polimernog snižavala tećišta; **crni** lanac-glavni lanac; bočni lanci: **crveni** lanac- MMA, **plavi** lanci-DDMA, ODMA

2.4.2. Odabir snižavala tećišta

Budući da se poboljšanje tećišta mazivog ulja zasniva na dodavanju polimernih aditiva, bitan je odabir odgovarajućeg aditiva kako on sam ne bi uzrokovao kristalizaciju. Dodavanjem aditiva u malim količinama (do 20 %)¹ mogu se značajno poboljšati svojstva ulja, ali dodavanjem prevelike količine mogu se pogoršati maziva svojstva; dodavanjem ne mora doći do znatnije promjene temperature tećišta, može doći do povišenja temperature tećišta ili može doći do kristalizacije. Također, krivim odabirom samog aditiva mogu se pogoršati svojstva (ako je WIF previsok za odabrano ulje).

Vrlo je bitna i viskoznost koju će imati ulje nakon dodatka ST-a, kao potpuno formulirano ulje, jer dodatkom aditiva takvo formulirano ulje sadrži parafine i aditive koji inače nisu prisutni u čistom ulju. Dodajući polimerne aditive ulju dolazi do povećanja viskoznosti ulja. Bitno je da se dodatkom aditiva značajno ne promjene svojstva formuliranog ulja u odnosu na čisto ulje.¹

Bitno je ispitati i odrediti učinkovitost snižavala tećišta tijekom upotrebe. Ispitivanja se mogu provesti u laboratoriju, a često se uzimaju i podaci iz prakse. Prema literaturnim podacima, u laboratoriju je proveden test u vremenu od 100 sati na visoko temperaturnim uvjetima rada motora. Ispitali su se novo i već korišteno ulje bez dodatka ST-a te sa dodatkom ST-a. ST se dodavao prije i poslije ispitivanja te je nakon toga mjerena viskoznost takvih ulja. Testiranje je pokazalo da novo ili već korišteno ulje bez dodatka ST-a imaju veliku viskoznost u odnosu na ulja s dodanim ST-om. Novo ulje s dodatkom ST-a pokazalo je najmanju viskoznost dok su ulja s prije i nakon testiranja dodanim ST-om pokazala podjednake vrijednosti viskoznosti. Iz ovog primjera je vidljivo da je bitan odabir ST-a za određenu vrstu ulja kako bi se postigla što bolja svojstva mazivosti ulja i veća učinkovitost dodanih aditiva i formuliranog ulja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Bazno ulje

Maziva ulja sastoje se od viših ugljikovodika dobivenih od naftnih prerađevina i odgovarajućih aditiva koji značajno poboljšavaju jedno ili više svojstava. Ona služe za podmazivanje metalnih površina strojeva i uređaja kako bi se smanjilo trenje između dvije površine. Prema primjeni maziva ulja mogu se podijeliti na mineralna i sintetička maziva ulja.³

INA bazno ulje lako SN 150 koristi se za proizvodnju motornih ulja, industrijskih ulja i srodnih proizvoda. Ulje je prozirno, žute boje i slabog mirisa. Neke od karakteristika dane su u **Tablici 3.1**.

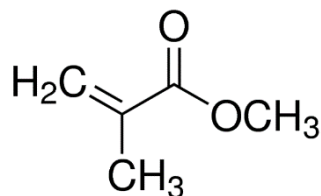
Tablica 3.1. Osnovne karakteristike baznog ulja SN 150⁵

Svojstvo	Maksimalne vrijednost
Kinematička viskoznost (40 °C), mm ² s ⁻¹	28,0 – 33,5
Indeks viskoznost, min.	98
Točka paljenja, °C	210
Točka tečenja, °C	-12
Sadržaj vode, maks. %	0,025
Sumpor, maks. %	0,5

3.1.2. Monomeri

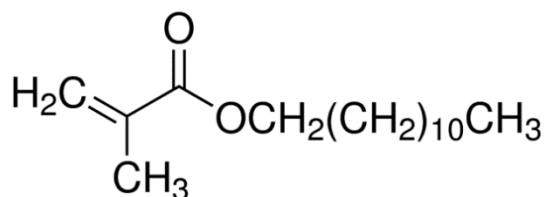
Za dobivanje polimernih aditiva kao aditiva za snižavanje tecišta najčešće se koriste metakrilatni monomeri. Dugolančani (≥ 14 C atoma) monomeri u polimernim aditivima služe kako bi stupili u interakciju s parafinima iz mazivog ulja koji prvi počinju kristalizirati snižavanjem temperature. Monomeri sa kratkim lancem (od 1 do 7 C atoma u lancu) u polimernim aditivima služe kako bi monomeri sa srednje dugim (od 8 do 13 C atoma) i dugim lancima bili udaljeniji i time spriječili stvaranje većih nakupina kristala koji otežavaju tečenje mazivog ulja.

Metil-metakrilat (MMA, Evonik), $M = 100,12 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = 101 \text{ °C}$, $T_t = -48 \text{ °C}$, $\rho = 0,94 \text{ g cm}^{-3}$, bezbojna kapljevina nadražujućeg mirisa sličnog voću. Strukturna formula MMA prikazana je na **Slici 3.1**.



Slika 3.1. Strukturna formula metil-metakrilata⁶

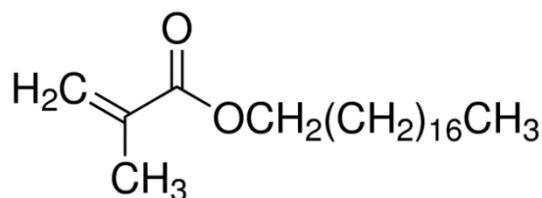
Dodecil-metakrilat (lauril-metakrilat), (DDMA, Evonik), $M = 254,46 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v > 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_t = -22 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,868 \text{ g cm}^{-3}$ strukturne formule prikazane na **Slici 3.2**.



Slika 3.2. Strukturna formula dodecil-metakrilata⁶

Oktadecil-metakrilat (stearil-metakrilat), (ODMA, Evonik) $M = 338,57 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = 195 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_t = 18\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,864 \text{ g cm}^{-3}$.

Strukturna formula oktadecil-metakrilata prikazana je na **Slici 3.3**.

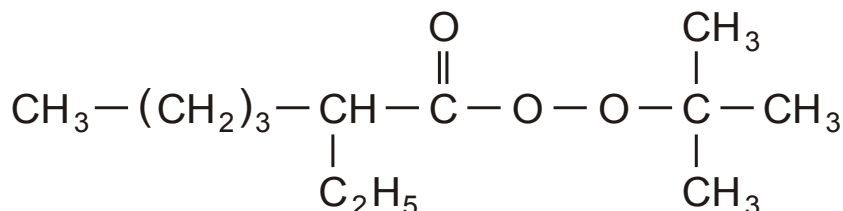


Slika 3.3. Strukturna formula oktadecil-metakrilata⁶

3.1.3. Inicijator

Dodavanjem inicijatora u reakcijsku smjesu pri temperaturi raspada nastaju slobodni radikali koji iniciraju proces polimerizacije. Raspad inicijatora izražava se Arrheniusovom jednačicom i vremenom poluraspada, $t_{1/2}$ pri određenoj temperaturi, T uz pripadajuće vrijednosti energije aktivacije, $E_a = 124,90 \text{ kJ mol}^{-1}$, Arrheniusove konstante, $A = 1,54 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, i opće plinske konstante, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $M = 216,3 \text{ g mol}^{-1}$.

Monofunkcionalni peroksidni inicijator prema IUPAC-u *tert*-butil-peroksi-2-etilheksanoat komercijalno poznat pod imenom Trigonox 21® (70 mas. % otopina u ulju, Akzo Chemie, Nizozemska) je inicijator koji se koristio prilikom sintetiziranja polimernih aditiva, a strukturna kemijska formula prikazana je na **Slici 3.4**.



Slika 3.4. Strukturna formula inicijatora *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoata

3.1.4. Prijenosnik rasta lanca

U današnje vrijeme sve je veći interes kontrole molekulske mase polimera koji se koriste kao aditivi jer svojstva kao npr. smična stabilnost jako ovise o duljini polimernog lanca. Zbog toga se prilikom sinteze polimernih aditiva u smjesu dodaje prijenosnik rasta lanca (PRL) kako bi se smanjila molekulska masa aditiva.⁷

Prilikom sintetiziranja proučavanih polimernih aditiva koristio se **n-dodecil-merkaptan** (n-DDM) a neka od karakteristika n-DDM-a su: $M = 202,4 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = 274\text{-}278 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_t = -7 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,84\text{-}0,85 \text{ g cm}^{-3}$. Strukturna formula n-DDM-a je $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SH}$.

3.2. POSTUPCI PRIPRAVE I SINTEZE

3.2.1. Sintaza terpolimera kao polimernog aditiva

Polimerni aditivi za sniženje tecišta na temelju alikil-metakrilata sintetizirani su u mineralnom baznom ulju SN 150 prema planu pokusa izrađenom u programu *Design Expert* (**Tablica 3.1.**). Ukupna reakcijska smjesa iznosi 500 g, a sastav smjese čine tri vrste metakrilatnih monomera: metil-metakrilat (MMA), dodecil-metakrilat (DDMA) i oktadecil-metakrilat (ODMA) u različitim molnim udjelima danim u **Tablici 3.1**. Ukupna koncentracija monomera iznosi 50 mas. %. U smjesu se dodavao prijenosnik rasta lanca (PRL), n-dodecil merkaptan (n-DDM), u tri različite koncentracije od 0; 0,05 i 0,1 mas. % na ukupnu masu monomera ovisno o planu pokusa. Nakon postignute radne temperature dodavalo se 0,5 mas. % peroksidnog inicijatora Trigonox 21 od ukupne mase monomera. Inicijator se dodavao u 4 obroka (0 h; 0,5 h; 1 h; 1,5 h) od 10 mL pripremljen kao oko 5 mas. %-tna otopina u baznom ulju. Ukupno vrijeme trajanja reakcije je 4 h. Reakcija se vodila izotermno pri 91 °C u kotlastom šaržnom reaktoru volumena 500 mL s plaštem za grijanje spojenim na protočni termostad s uljnom kupelji (**Slika 3.5**). Smjesa je konstantno miješana sidrastim

miješalom uz broj okretaja od 160 min^{-1} u inertnoj atmosferi dušika uz praćenje temperature temperaturnim osjetilom. Reakcija se provodila 4 sata te su na samom kraju reakcije uzimani uzorci kako bi se pratila konverzija pojedine sinteze.



Slika 3.5. Reaktorski sustav za provedbu polimerizacije

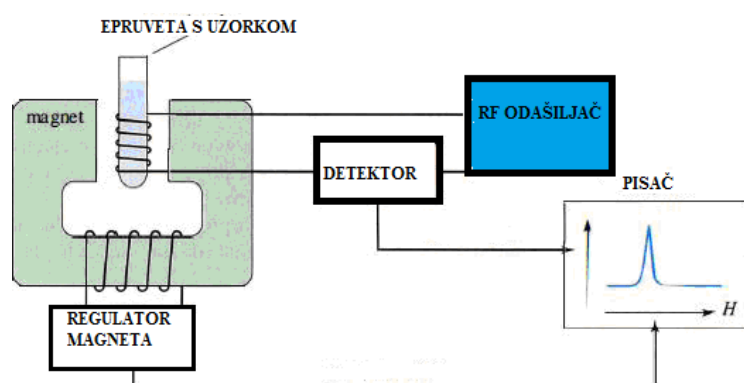
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Magnetska rezonancija jezgre, ^1H -NMR metoda

Magnetska rezonancija jezgre (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) je metoda za određivanje strukture spojeva, a počela se značajnije razvijati nakon 70-tih godina 20. stoljeća. To je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta atomske jezgre s vanjskim magnetskim poljem uz pobudu jezgara radiovalnim zračenjem. Ova metoda postaje sve raširenija zbog nerazornosti i mogućnosti detekcije više različitih vrsta jezgri te određivanje strukture molekula. Uz najčešće korištene jezgre ^1H i ^{13}C koriste se i ^{15}N , ^{19}F i ^{31}P . Istraživanja se također provode i jezgrama helija, bora, kisika, klora, kalcija, platine, i dr. Iz spektara je moguće kvantitativno i kvalitativno odrediti sastav smjese ili udio zaostalog monomera budući da je površina odziva ^1H protona razmjerna broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini.

NMR spektrometar (**Slika 3.6.**) se sastoji od četiri glavna dijela: magneta, odašiljača, detektora i pisača. Magnet stvara magnetsko polje. Odašiljač elektromagnetskog zračenja

(RF odašiljač) emitira zračenje određene frekvencije. Detektor bilježi promjene energije apsorpcije i emisije. Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja jezgre se perturbiraju (prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje). Nakon što se energija koju je primila jezgra izjednači s razlikom energija stanja spina, postignut je pomak jezgre iz jednog stanja spina u drugo. Pisač iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju).



Slika 3.6. Pojednostavljena shema NMR spektrometra²⁰

Konverzija monomera određuje se iz snimljenih ^1H -NMR spektara, izračunavanjem površina odziva protona karakterističnih skupina terpolimernih jedinica. Mjerenja su provedena na Institutu „Ruđer Bošković“ na instrumentu Bruker Avance 600 MHz (**Slika 3.7.**), pri sobnoj temperaturi uz tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Masa uzorka bila je oko 20 mg.



Slika 3.7. NMR instrument Bruker Avance 600 MHz⁸

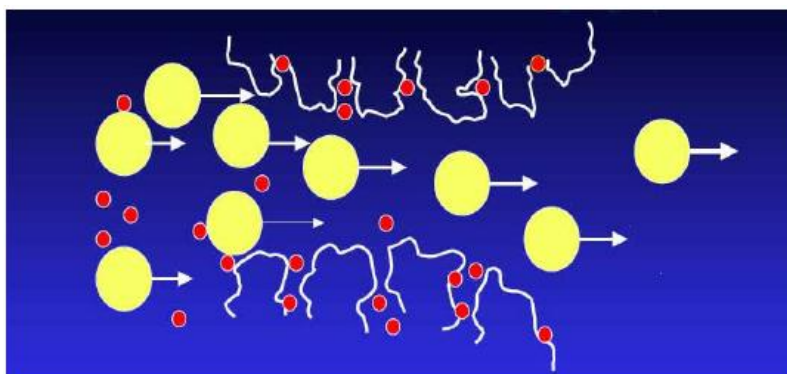
Uzorci terpolimera otopljeni su u otapalu (deuterirani kloroform, CDCl_3), a snimljeni ^1H -NMR spektri obrađeni su upotrebom korisničkog programa *SpinWorks 2.5.5.* koji se može preuzeti

3.3.2. Kromatografija isključenja po veličini, GPC/SEC analiza

Kromatografija isključenja po veličini (engl. *Size Exclusion Chromatography*, SEC), ili kromatografija na propusnom gelu (engl. *Gel Permeation Chromatography*, GPC) je tekućinska kromatografska metoda kojom se molekule u uzorku odvajaju na temelju njihove veličine (hidrodinamičkog volumena). Instrument se sastoji od razdjelne kolone (ili više njih) u kojoj se nalazi porozni gel umreženog polimera (poli(stiren/divinilbenzen)) s određenom raspodjelom veličine pora. Otapalo koje se nalazi u porama gela je stacionarna faza (porozni nabubreni gel), a isto otapalo koje cirkulira konstantnim protokom kroz kolonu je pokretna faza. Tijekom prolaza polimernih molekula koje imaju određenu raspodjelu molekulskih masa kroz kolonu, manje molekule se duže zadržavaju u porama dok veće brže prolaze kroz kolonu te dolazi do razdvajanja molekula po veličini (**Slika 3.8.**).



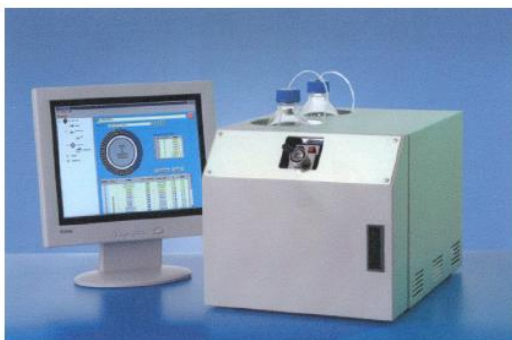
Slika 3.8. Skica SEC/GPC uređaja



Slika 3.9. Presjek kolone i princip djelovanja GPC uređaja

Koncentracije polimera na izlazu iz sustava kolona prate se mjerenjem prikladnih fizikalnih svojstava otopina kao što je indeks loma ili apsorpcija elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom (UV) području. Odziv detektora (povezan s koncentracijom makromolekula) funkcija je volumena eluiranja (V_e). Ovisnost molekulske mase o volumenu eluiranja, $M = f(V_e)$ određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih raspodjela molekulskih masa. Skica GPC/SEC uređaja prikazana je na **Slici 3.9**.⁹

Pripremljeni su uzorci koncentracije 30 i 90 mg mL⁻¹ terpolimernih aditiva otopljeni u toluenu i sljedeći dan injektirani su u uređaj. Volumen injektiranja uzorka iznosio je približno 300 µL. Mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories, opremljenom refraktometrijskim osjetilom, a razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PLgelMixed-B kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) terpolimernim gelom veličine čestica 3-100 µm i toluenom kao otapalom (**Slika 3.10**). Kromatografski uređaj izravno je povezan s računalom stoga se upravljanje instrumentom kao i prikupljanje te obrada podataka provodi pomoću triju korisničkih programa: PL GPC20 Control, GPC Online i GPC Offline.⁹



Slika 3.10. Uređaj PL-GPC 20 Polymer Laboratories¹⁰

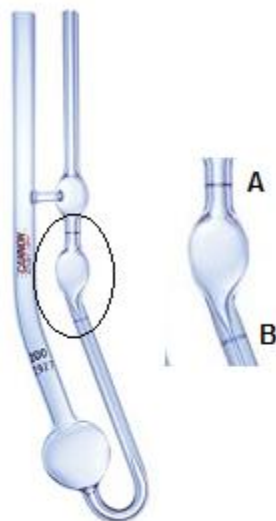
3.3.3. Kapilarna viskozimetrija

Kinematička viskoznost (ν) mjera je otpora tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće (η/ρ). Viskoznost otopina, kao jedno od glavnih fizikalnih svojstava kapljevina, ne ovisi samo o vrsti tvari od kojih se sastoji, nego i o njihovoj količini. Vrlo važan praktičan primjer su polimerne otopine, odnosno promjena viskoznosti otopina u prisustvu malih količina makromolekulnih tvari kao što su polimeri. Velike razlike u viskoznosti jednakih koncentracija niskomolekulnih i makromolekulnih tvari u otopini izravno upućuju na njihovu prirodu. Viskoznost se često određuje mjerenjem vremena protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilaru staklenog viskozimetra. Izraz za izračunavanje kinematičke viskoznosti glasi:

$$\nu = Ct \quad (3.1.)$$

gdje je ν kinematička viskoznost, C konstanta viskozimetra, a t vrijeme protjecanja.

Za određivanje kinematičke viskoznosti baznog ulja i (polu)razrijeđenih polimernih otopina (5 %-tne otopine polimernih aditiva u baznom ulju) primijenjen je stakleni viskozimetar tipa Cannon-Fenske koji je prikazan na **Slici 3.11**. Mjerenja su provedena u termostatiranoj kupelji pri temperaturi od 100 °C. U viskozimetar se ulije 10 mL uzorka, te se termostatira 15-tak minuta na odabranoj temperaturi. Zatim se štopericom mjeri vrijeme potrebno da zadani volumen uzorka prijeđe određeni put od točke A do točke B kroz kapilaru viskozimetra. Za svaki uzorak provedeno je 3-5 mjerenja, a za daljnji proračun uzete su izračunate srednje vrijednosti. Nakon provedbe mjerenja, viskozimetar se ispiru po 2 puta s 10 mL kloroforma i 10 mL acetona te suši vakuumskom pumpom kako bi se viskozimetar u potpunosti osušio.



Slika 3.11. Cannon-Fenske kapilarni viskozimetar

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je toplinska metoda koja se koristi za mjerenje temperature i toplinskih tokova koji su povezani s faznim prijelazima u materijalu kao funkcija vremena i temperature uz kontroliranu atmosferu pri kontroliranom zagrijavanju ili hlađenju, uz konstantnu brzinu zagrijavanja ili hlađenja uz protjecanje određenog plina. Prednost ove metode je što je potrebna mala količina uzorka, potrebno je vrlo kratko vrijeme za provedbu eksperimenta te jednostavna interpretacija rezultata. Ovom metodom dobivaju se kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene u toplinskom kapacitetu. U uređaju se nalazi komora u kojoj se nalaze posudica sa

uzorkom i referentna posudica. Obje posudice se zagrijavaju jednakom brzinom a razlike nastale zbog egzotermnih/endotermnih efekata u uzorku bilježi se u funkciji programirane temperature. Površina ispod egzotermnog/endotermnog vrha razmjerna je količini utrošene/oslobođene toplinske energije. Mjerenje razlike toplinskog toka između mjernog uzorka i referentnog materijala računa se prema formuli:

$$dQ = \frac{dT}{R} \quad (3.2.)$$

gdje je dT temperaturna razlika, a R toplinski otpor ćelije.¹¹

Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC822e (**Slika 3.12**) u temperaturnom području od -100 °C do +60 °C u atmosferi dušika. Uzorak se prvo zagrije na temperaturu od 60 °C. Zatim, drži se izotermno 2 minute i potom se hladi brzinom od 10 °C min⁻¹ do -100 °C. Prije procesa grijanja uzorak se održava izotermno na temperaturi od -100 °C te se zagrijava jednakom brzinom od 10 °C min⁻¹ ponovo do 60 °C. Uzorci su izvagani na analitičkoj vagi u vrijednostima od 11,0 do 13,4 mg u aluminijskim posudicama.



Slika 3.12. Uređaj Mettler Toledo DSC822e¹⁰

4. REZULTATI

Pripremljeni polimerni aditivi sintetizirani su s tri vrste metakrilatnih monomera (MMA, DDMA, ODMA) u baznom ulju. Praćenjem okretnog momenta miješalice pratila se promjena viskoznosti smjese prilikom provođenja reakcije. Pomoću NMR spektroskopske analize odredila se konverzija reakcije polimerizacije te se analizirao sastav dobivenih polimera. Dobivenim polimerima pomoću kromatografije isključenja po veličini odredila se raspodjela molekulskih masa i njihova disperznost. Kako bi se ispitali fazni prijelazi pripremljenih aditiva koristila se diferencijalna pretražna kalorimetrija.

4.1. SINTEZA POLIMERNOG ADITIVA

Dobiveni polimerni aditivi sintetizirani su u mineralnom baznom ulju s tri metakrilatna monomera (MMA, DDMA, ODMA). Sinteze polimernih aditiva provedene su prema planu pokusa danom u **Tablici 4.1.** dobivenom pomoću programa *Design Expert*. Na temelju prethodnih istraživanja kao značajni faktori odabrani su udjel MMA, molarni odnos DDMA/ODMA i maseni prosjek molekulskih masa. Područje vrijednosti odabranih faktora, odnosno najviša i najniža vrijednost određene su također na osnovi prethodnih istraživanja, vlastitih i dostupnih u znanstveno-stručnoj literaturi. Ovdje, vrijednost molekulske mase se regulira dodanom koncentracijom PLR.

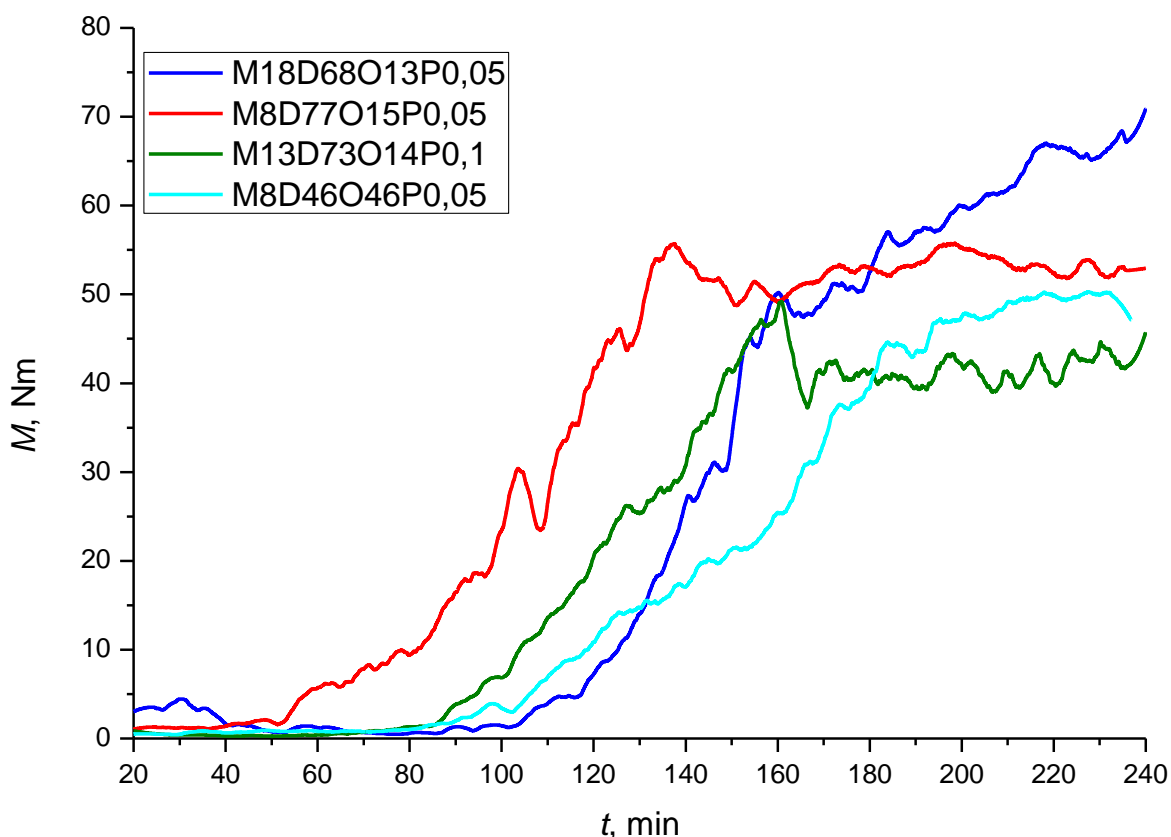
Tablica 4.1. Statistički plan pokusa s graničnim vrijednostima faktora dobiven u programu *Design Expert*

Br. pokusa	Uzorak	x(MMA), mol. %	x(DDMA)/x(ODMA)	M_w , kg mol ⁻¹ *
1	M8D69O23P0	8	3	75
2	M8D69O23P0,1	8	3	220
3	M18D61O20P0	18	3	75
4	M18D68O13P0,05	18	5	147,5
5	M8D46O46P0,05	8	1	147,5
6	M18D41O41P0,05	18	1	147,5
7	M8D77O15P0,05	8	5	147,5
8	M13D73O14P0,1	13	5	220
9	M13D43O43P0	13	1	75
10	M13D73O14P0	13	5	75
11	M13D43O43P0,1	13	1	220
12	M18D61O20P0,1	18	3	220
13	M13D65O21P0,05	13	3	147,5

* Raspon zadanih M_w = 75 -220 kg mol⁻¹

4.1.1. Praćenje viskoznosti pomoću okretnog momenta miješalice

Povećanjem konverzije monomera u vremenu dolazi do povećanja viskoznosti smjese i ono se pratilo pomoću računalnog programa *Tini-10-mixer*. Povećanjem viskoznosti smjese tijekom reakcije dolazi do povećanja okretnog momenta miješala (otpora miješanju) što se može vidjeti na **Slici 4.1.** kao porast krivulje okretnog momenta u vremenu.



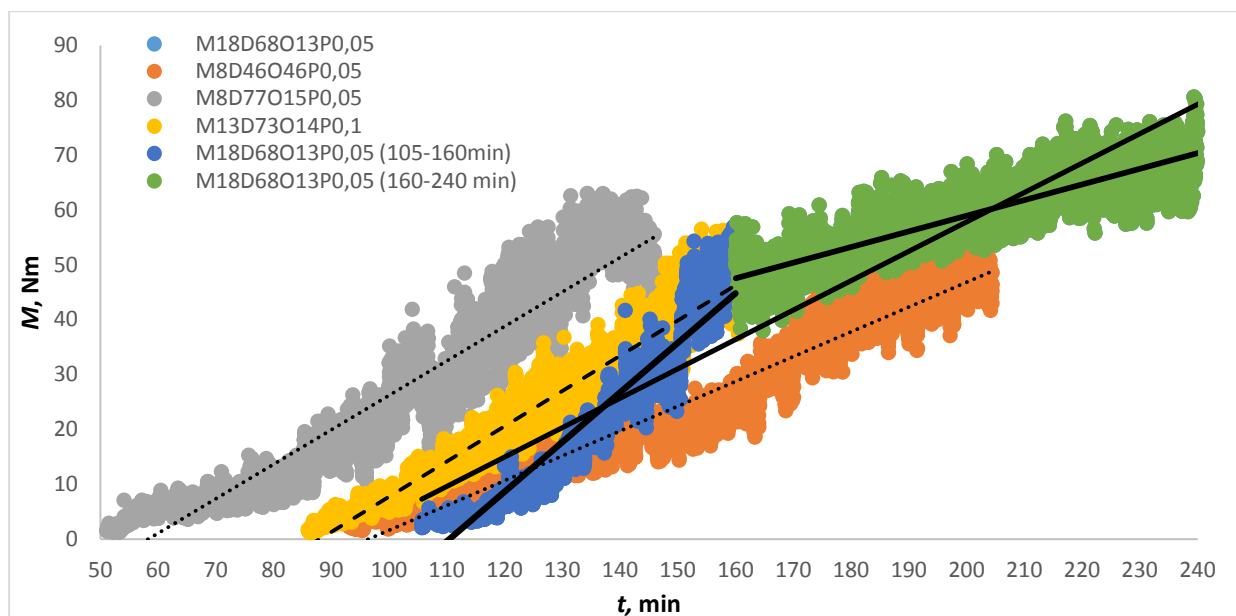
Slika 4.1. Prikaz povećanja viskoznosti u vremenu za uzorke M18D68O13P0,05; M8D46O46P0,05; M8D77O15P0,05; M13D73O14P0,1

Tablica 4.2. Nagibi pravca i R^2 dobiveni iz linearne aproksimacije

	Nagib pravca		R^2	
	0,8549*	0,2849**	0,9025*	0,7821**
M18D68O13P0,05				
M8D46O46P0,05	0,4521		0,9525	
M8D77O15P0,05	0,6288		0,9211	
M13D73O14P0,1	0,642		0,945	

*od 105-160 min

**od 160-240 min

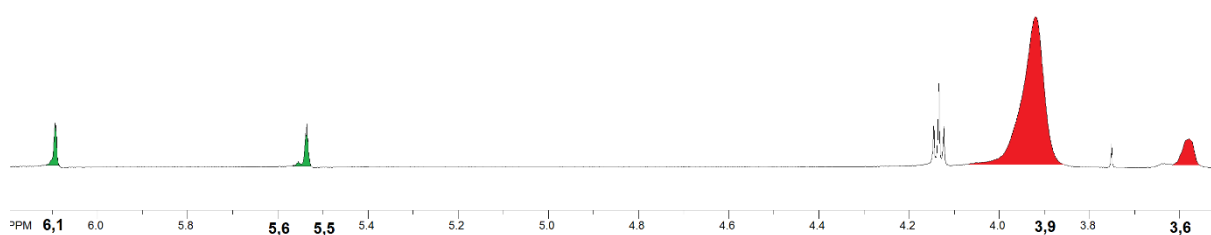


Slika 4.2. Linearna aproksimacija uzoraka M18D68O13P0,05; M8D46O46P0,05; M8D77O15P0,05; M13D73O14P0,1

Na **Slici 4.1.** vidi se da se porast viskoznosti u vremenu mijenja s promjenom sastava. Zbog postojanja ravnog platoa kod uzoraka M8D77O15P0,05, M8D46O46P0,05 i M13D73O14P0,1 može se zaključiti da je reakcija završena, tj. ne dolazi više do promjene okretnog momenta miješala, tj. nema više promjene viskoznosti. Kod uzorka M18D68O13P0,05 nepostojanje platoa ukazuje da ova reakcija nije završena do kraja mjerenja. Kod uzorka M8D77O15P0,05 dolazi do najranijeg porasta (70-ta min) i ustaljenja reakcije. Kod uzorka M8D46O46P0,05 najmanji nagib pravca na krivulji prikazanoj na grafu $M-t$ ukazuje na to da je brzina reakcije polimerizacije u ovom slučaju najsporija ili da nastali polimerni produkt rastu viskoznosti doprinosi manje u usporedbi s polimerima drugih sastava. Ako se uspoređuju uzorci M18D68O13P0,05 (od 105-160 min), M8D77O15P0,05 i M13D73O14P0,1 (sva tri uzorka omjera DDMA/ODMA (5/1)) može se vidjeti da se nagib pravca povećava s udjelom MMA u uzorku. Također, promjenom omjera DDMA/ODMA od 5/1 na 1/1 (uzorak M8D46O46P0,05) dolazi do smanjena nagiba pravca viskoznosti. Moguće je da se promjenom udjela MMA u smjesi utječe na brzinu reakcije, tj. da se povećanjem udjela MMA povećava i brzina kemijske reakcije dok rezultati pokazuju da smanjenjem omjera DDMA/ODMA dolazi do sporijeg rasta viskoznosti. Osnovna svrha ovih pokusa ipak je mogućnost izravnog određivanja kraja reakcije polimerizacije na temelju praćenja viskoznosti reakcijske smjese, što je samo djelomično ostvareno.

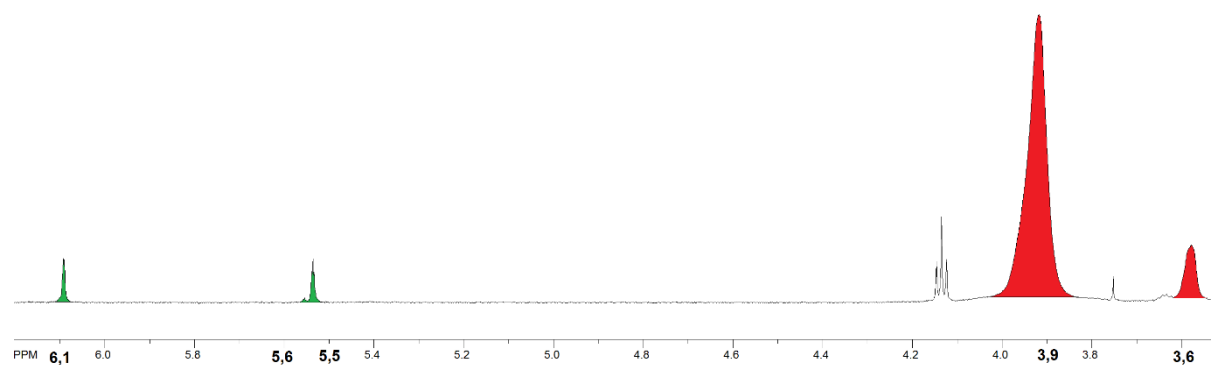
4.1.2. Određivanje konverzije monomera pomoću nuklearne magnetske rezonancije jezgre

Magnetskom rezonancijom jezgre određena su konverzija i prosječni sastav terpolimernih molekula dobivenih sintezom monomera u baznom ulju pri čemu su uzorci uzeti na kraju reakcije. Dobiveni spektri služe kako bi se odredila konverzija monomera u terpolimer i ustanovilo kako na konverziju utječe promjena udjela MMA te promjena odnosa DDMA/ODMA. U **Tablici 4.3.** dane su konverzije pojedinih pokusa. Na **Slikama 4.3. i 4.4.** prikazani su spektri uzoraka M8D69O23P0 i M8D69O23P0,1 kako bi se usporedile konverzije uzoraka sa prijenosnikom i bez prijenosnika rasta lanca.



Slika 4.3. ^1H -NMR spektar uzorka M8D69O23P0 bez prijenosnika rasta lanca

(**zeleno**-monomeri; **crveno**-terpolimer)



Slika 4.4. ^1H -NMR spektar uzorka M8D69O23P0,1 sa prijenosnikom rasta lanca

(**zeleno**-monomeri; **crveno**-terpolimer)

Pomoću snimljenih spektara izračunala se konverzija iz omjera površina neizreagiranih monomera i nastalog terpolimera. Integriranjem signala (koji su izravno razmjerni broju rezonirajućih protona u određenoj funkcionalnoj skupini) koji predstavlja

neizreagirane monomere dobiva se udio neizreagiranog monomera. Signali na 6,11 i 5,56 ppm u $^1\text{H-NMR}$ spektru (geminalni $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ vodici) predstavljaju signal MMA, a signali na 6,10 i 5,54 ppm predstavljaju preostala dva monomera, tj. DDMA i ODMA (**Slika 4.3.** i **4.4.**). Signal terpolimera nalazi se na 3,92 i 3,58 ppm od kojih 3,58 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_3$ vodici) predstavlja MMA u terpolimeru, a drugi signal predstavlja vodike DDMA i ODMA ($-\text{O}-\text{CH}_2-$ vodici) u terpolimeru. Dijeljenjem udjela monomera sa ukupnim zbrojem površina monomera i terpolimera izračunat je ostatak monomera $x(\text{M})$:

$$x(\text{M}) = \frac{\frac{I_p(\text{H}-\text{CH}=\text{C}-)}{3}}{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3} + \frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_2-)}{2}} \quad (4.1.)$$

Tablica 4.3. Konverzija monomera određena iz $^1\text{H-NMR}$ spektara za dane pokuse i omjere

uzorak	$x(\text{MMA})$, mol. %	$x(\text{DDMA/ODMA})$	X , %
M8D69O23P0	8	3	97,0
M8D69O23P0,1	8	3	98,9
M18D61O20P0	18	3	97,6
M18D68O13P0,05	18	5	99,2
M8D46O46P0,05	8	1	99,1
M18D41O41P0,05	18	1	99,1
M8D77O15P0,05	8	5	98,9
M13D73O14P0,1	13	5	99,5
M13D43O43P0	13	1	98,0
M13D73O14P0	13	5	97,7
M13D43O43P0,1	13	1	98,0
M18D61O20P0,1	18	3	98,5
M13D65O21P0,05	13	3	98,8

Prema rezultatima danim u **Tablici 4.3.** vidi se da se dobivene konverzije malo razlikuju neovisno o sastavu smjese, a iznose od 97 do 99,5 %. S dodatkom prijenosnika rasta lanca, u pravilu dobiva se nešto veća konverzija monomera nego bez prijenosnika.

PRL se dodaje kako bi se kontrolirala molekulska masa polimera, i dobila uža raspodjela molekulskih masa, a u ispitivanim uzorcima primijećen je utjecaj na porast konverzije. Njegovim dodavanjem dobila se veća konverzija što može biti posljedica drugačijeg kemizma u usporedbi s kemizmom sinteza bez PRL-a.

4.2. KARAKTERIZACIJA POLIMERNOG ADITIVA

4.2.1. Određivanje molekulskih masa pomoću kromatografije isključenja po veličini, SEC/GPC

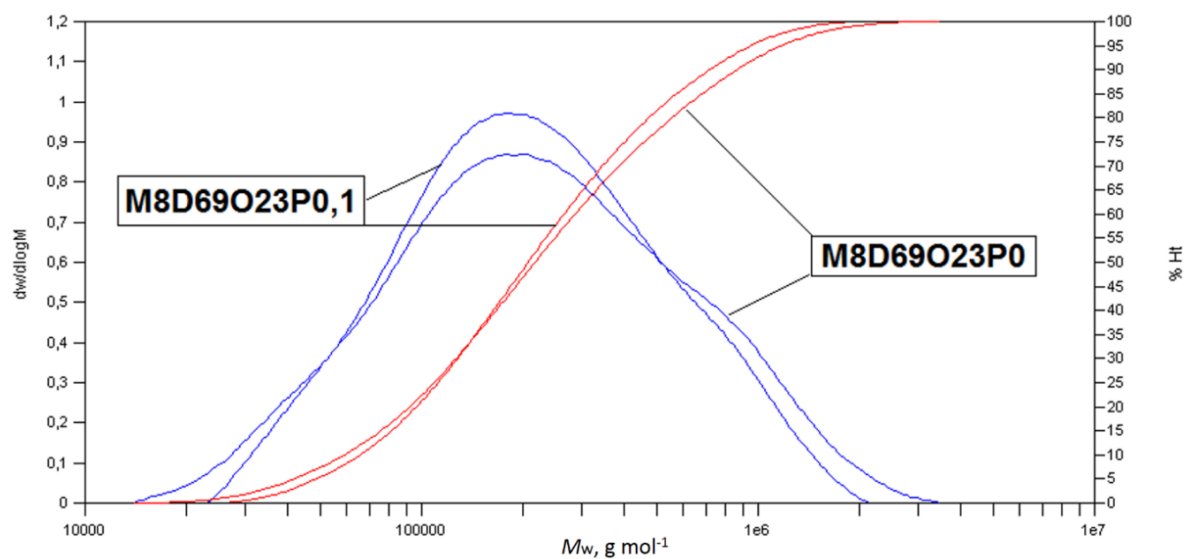
Kromatografija isključenja po veličini, SEC/GPC metoda, koristila se kako bi se odredila raspodjela i prosjeci molnih masa polimernih aditiva kao što su, brojčani (M_n), maseni (M_w) i z (M_z) prosjek molekulskih masa, brojčani stupanj polimerizacije (DP) te disperznost, \bar{D} . Vrijednosti navedenih svojstava za polimerne aditive sintetizirane u baznom ulju dane su u **Tablici 4.4.**

Tablica 4.4. Vrijednosti prosjeka molnih masa polimernih aditiva, stupnja polimerizacije te disperznosti

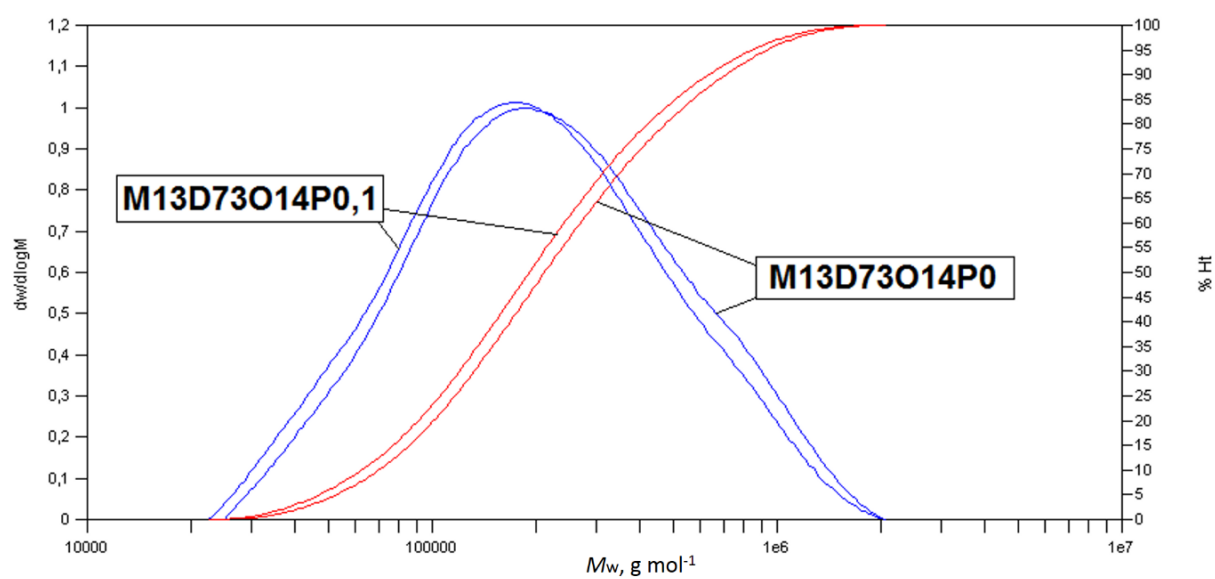
	Uzorak	M_n , kg mol ⁻¹	M_w , kg mol ⁻¹	M_z , kg mol ⁻¹	\bar{D}	DP^*
1	M8D69O23P0	135	357	780	2,63	502
2	M8D69O23P0,1	144	309	590	2,14	532
3	M18D61O20P0	140	298	574	2,13	552
4	M18D68O13P0,05	161	358	720	2,21	661
5	M8D46O46P0,05	178	430	931	2,42	628
6	M18D41O41P0,05	190	451	963	2,38	714
7	M8D77O15P0,05	96	239	583	2,49	370
8	M13D73O14P0,1	135	279	526	2,15	536
9	M13D43O43P0	154	361	748	2,34	559
10	M13D73O14P0	151	309	575	2,28	598
11	M13D43O43P0,1	160	388	813	2,42	584
12	M18D61O20P0,1	143	339	726	2,36	565
13	M13D65O21P0,05	150	351	734	2,35	571

* Korišteni eksperimentalni sastavi

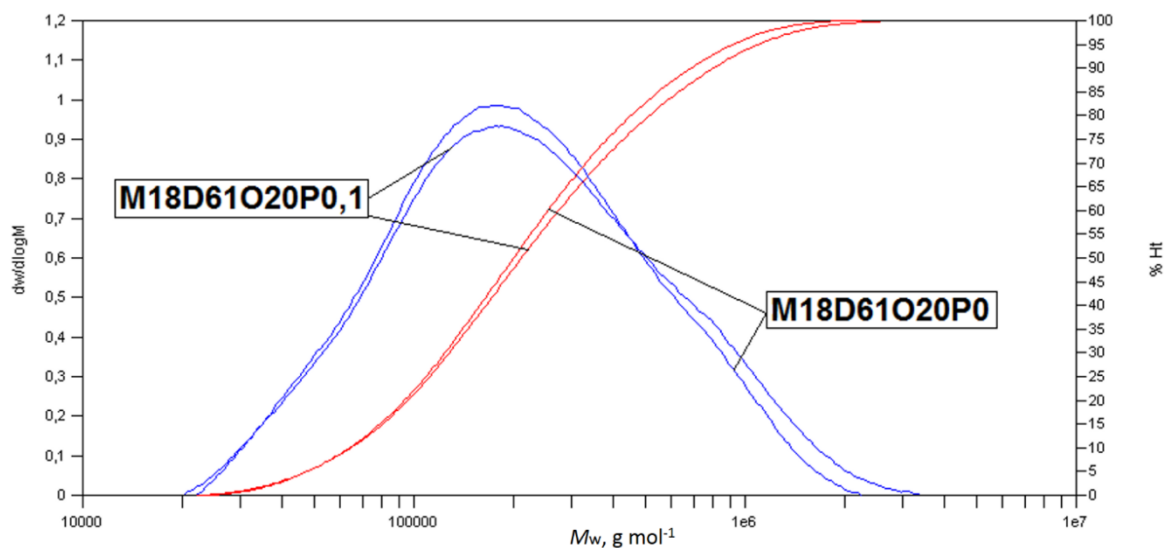
Budući da se PRL dodao kako bi se kontrolirala molekulska masa polimernog aditiva, rezultati za uzorke istih sastava (**Slike 4.5, 4.6., 4.7. i 4.8.**) pokazuju da njegovim dodavanjem maseni prosjek u dva uzorka se smanjuje dok se u dva povećava (vidi i **Tablicu 4.4.**). PRL se dodaje kako bi došlo do prijenosa radikala s rastućih makroradikala polimernih molekula na molekule n-DDM-a čijim dodavanjem dolazi do smanjenja molekulske mase polimera, ujednačenije raspodjele molekulskih masa i manje izraženog gel-efekta (pojava „ramena“ na krivulji prikazanim na **Slikama 4.5, 4.6., 4.7. i 4.8.**) nego kod uzoraka bez PRL-a) i time se dobiva aditiv s boljim fizikalnim i kemijskim svojstvima za primjenu.



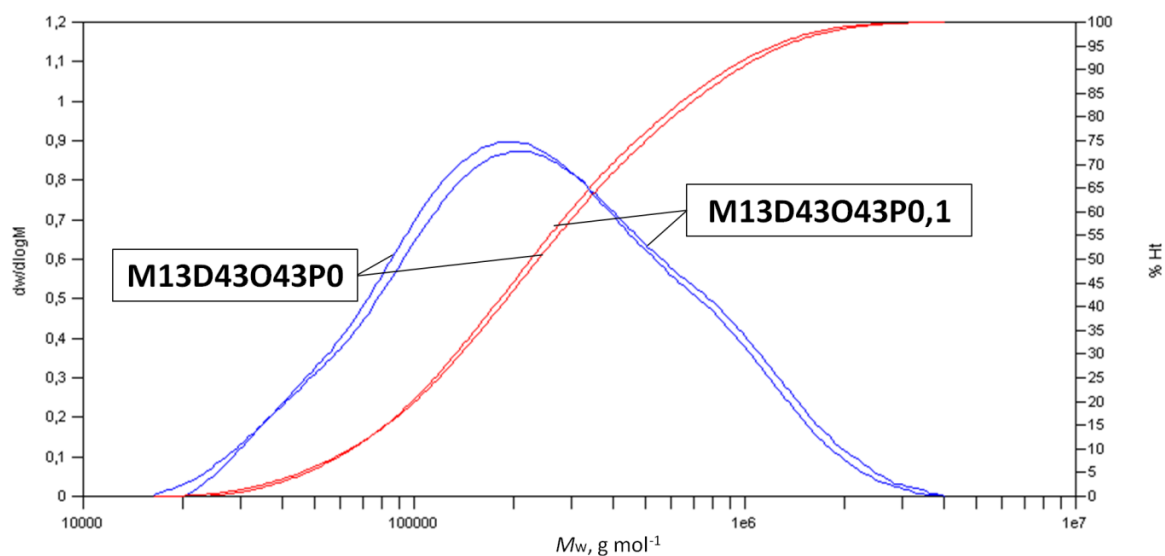
Slika 4.5. Usporedba integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa za uzorke M8D69O23P0 i M8D69O23P0,1



Slika 4.6. Usporedba integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa za uzorke M13D73O14P0 i M13D73O14P0,1



Slika 4.7. Usporedba integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa za uzorke M18D61O20P0 i M18D61O20P0,1



Slika 4.8. Usporedba integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa za uzorke M13D43O43P0 i M13D43O43P0,1

4.2.2. Određivanje sastava polimernog aditiva pomoću nuklearne magnetske rezonancije jezgre ^1H

NMR spektri, osim za određivanje konverzije monomera, korišteni su i za određivanja sastava dobivenih polimernih aditiva. U **Tablici 4.5.** dani su udjel MMA u reakcijskoj smjesi monomera prema planu pokusa te eksperimentalno određeni udjeli MMA u polimernim aditivima izračunati prema formuli (4.1):

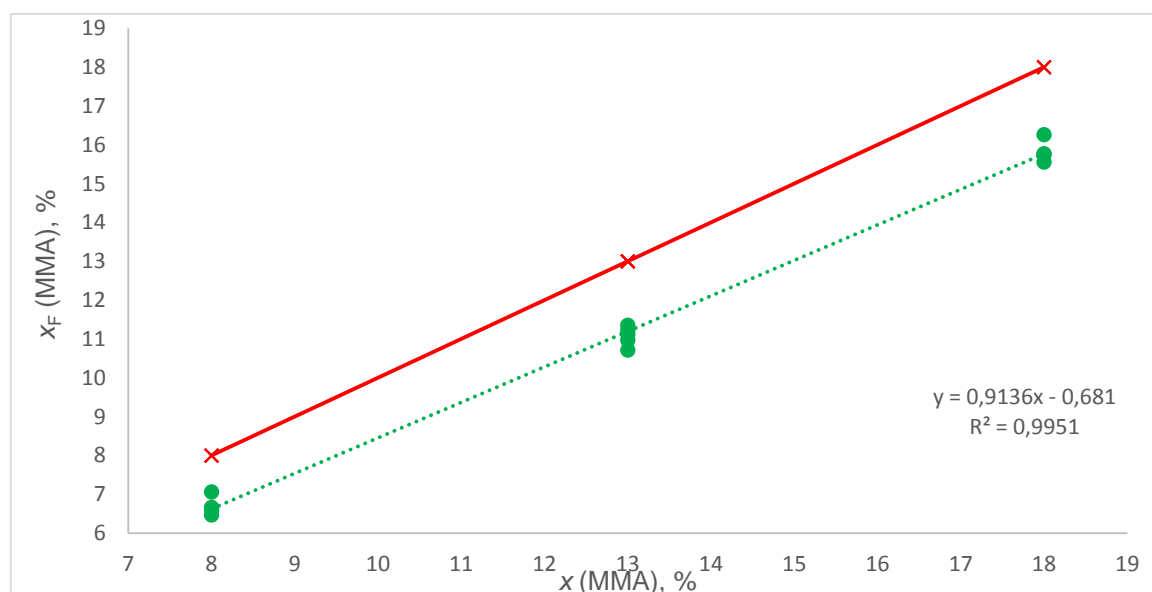
$$X_F = \frac{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3}}{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3} + \frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_2)}{2}}$$

Tablica 4.5. Udio MMA u reakcijskoj smjesi monomera i izračunat iz ^1H -NMR spektara sintetiziranih polimernih aditiva

	uzorak	x (MMA), %	x _F (MMA), %
1	M8D69O23P0	8,0	7,1
2	M8D69O23P0,1	8,0	6,5
3	M18D61O20P0	18,0	16,3
4	M18D68O13P0,05	18,0	15,8
5	M8D46O46P0,05	8,0	6,7
6	M18D41O41P0,05	18,0	15,6
7	M8D77O15P0,05	8,0	6,6
8	M13D73O14P0,1	13,0	11,0
9	M13D43O43P0	13,0	10,7
10	M13D73O14P0	13,0	11,4
11	M13D43O43P0,1	13,0	11,1
12	M18D61O20P0,1	18,0	15,8
13	M13D65O21P0,05	13,0	11,2

Iz podataka danih u **Tablici 4.5** (**Slika 4.9.**) može se vidjeti da eksperimentalno dobiveni i teorijski očekivani omjeri nisu jednaki. Udio MMA u terpolimeru prati trend teoretskog udjela (mala razlika u nagibima pravca) uz postojeća odstupanja. Razlika se može pripisati sustavnoj pogrešci koja je mogla nastati prilikom određivanja udjela MMA iz ^1H -NMR spektra. Povećanjem udjela MMA u smjesi dolazi do sve manje razlike između udjela MMA u smjesi na početku reakcije i MMA u polimeru. Udio od **8** % u prosjeku je 16,2 % manje MMA u kopolimeru dok je kod **13** % MMA za 14,8 % manje, a za **18** % MMA u smjesi je za 12 % manji MMA u terpolimeru. Dobivenim eksperimentalnim sastavom izračunali su se stupnjevi polimerizacije dani u **Tablici 4.4.** Navedeni rezultati mogu se objasniti na dva načina: moguće je da smanjenjem udjela dugolančanih monomera (DDMA; ODMA) dolazi do veće

vjerojatnosti ugradnje dijela MMA u polimernu molekulu ili da je prilikom povećanja udjela MMA signal u NMR-u veći i manja je pogreška prilikom određivanja udjela.



Slika 4.9. Prikaz zadanih udjela i udjela MMA u terpolimeru određenih ^1H -NMR spektroskopijom

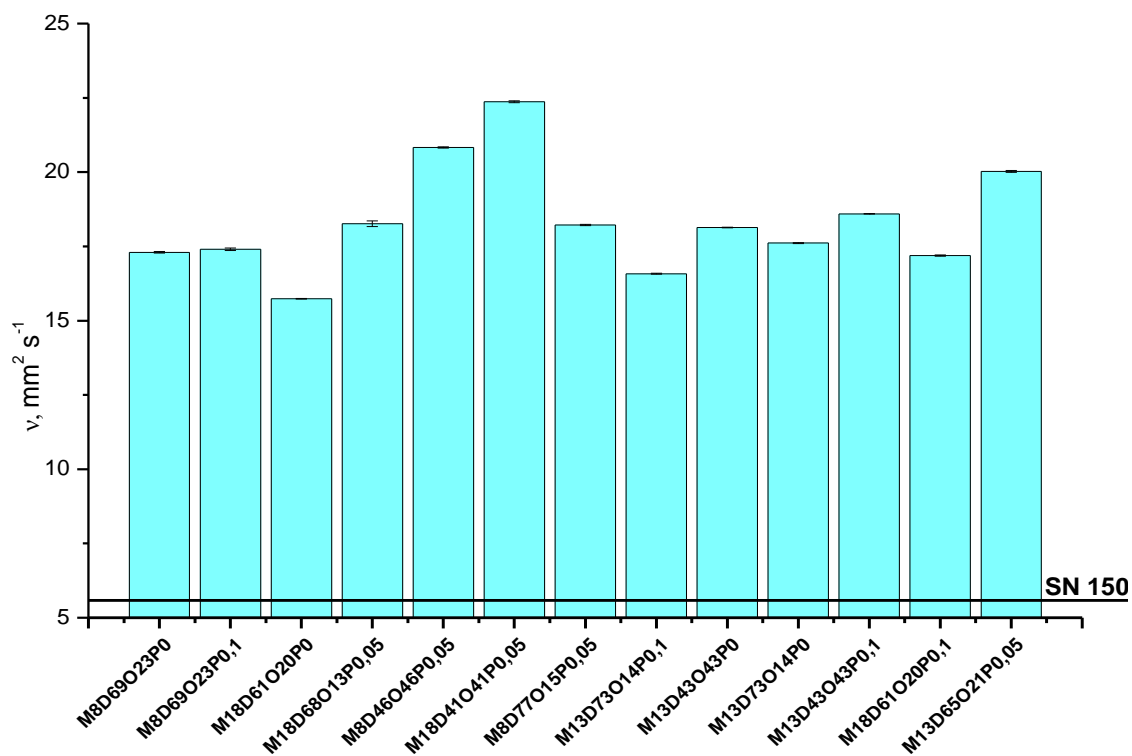
4.2.3. Određivanje viskoznosti razrijeđenih otopina polimernog aditiva u baznom ulju

Viskoznost kao jedno od važnijih primijenskih svojstava motornog ulja određivala se pomoću kapilarnog viskozimetra. U **Tablici 4.6.** dane su srednje vrijednosti viskoznosti čistog ulja i razrijeđenih 5 mas. %-tnih otopina polimernih aditiva u ulju mjereni pri temperaturi od 100 °C.

Podacima danim u **Tablici 4.6.** vidi se da dodatkom polimernih aditiva od 5 mas. % dolazi do porasta viskoznosti od 180 do 300 % (**Slika 4.10.**) u odnosu na čisto bazno ulje. Do toga dolazi zbog velikih masa polimernih aditiva koje svojim prisustvom uzrokuju otežano tečenje. Na **Slici 4.10.** prikazane su srednje viskoznosti pojedine otopine sa standardnom devijacijom. Ravna crta na slici predstavlja viskoznost čistog ulja. U pravilu, uzorci istog sastava ali različitog udjela PRL-a pokazuju povećanje viskoznosti s povećanjem molekulske mase osim kod uzoraka M8D69O23P0 i M8D69O23P0,1. Najveće povećanje viskoznosti u prosjeku pokazuju uzorci s 0,05 mas. % PRL-a.

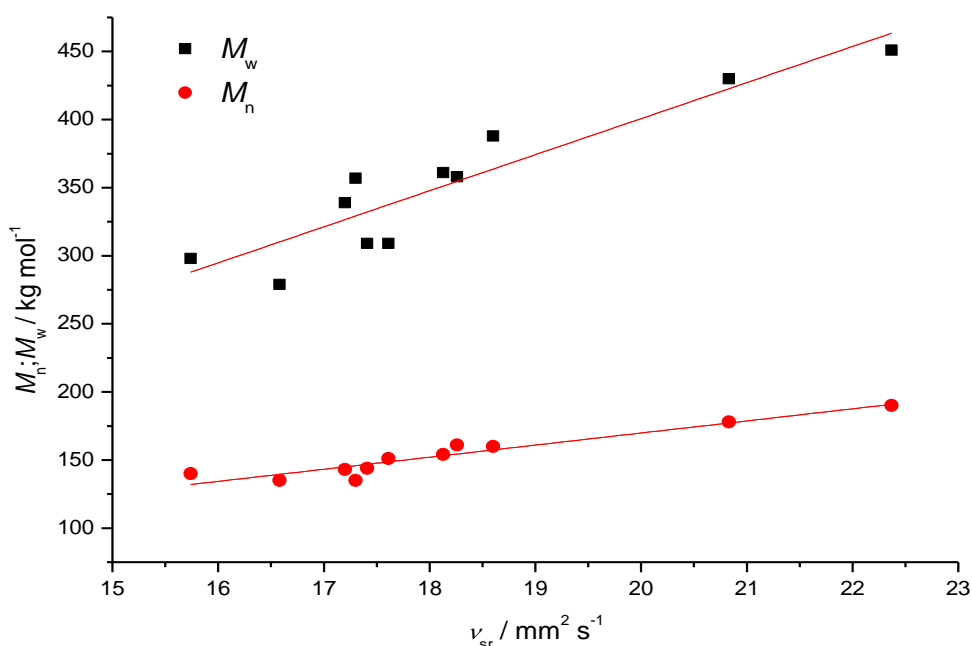
Tablica 4.6. Viskoznosti i povećanje viskoznosti ulja s dodatkom 5 mas. % polimernih aditiva

	UZORAK	$\nu_{sr}, \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Delta\nu, \%$
	SN150	5,58±0,01	/
1	M8D69O23P0	17,30±0,03	209,93
2	M8D69O23P0,1	17,41±0,04	211,80
3	M18D61O20P0	15,74±0,01	181,95
4	M18D68O13P0,05	18,26±0,02	227,16
5	M8D46O46P0,05	20,83±0,02	273,16
6	M18D41O41P0,05	22,37±0,03	300,68
7	M8D77O15P0,05	18,23±0,02	226,53
8	M13D73O14P0,1	16,58±0,02	196,96
9	M13D43O43P0	18,13±0,01	224,82
10	M13D73O14P0	17,61±0,02	215,52
11	M13D43O43P0,1	18,60±0,01	233,09
12	M18D61O20P0,1	17,20±0,02	208,02
13	M13D65O21P0,05	20,02±0,03	258,63



Slika 4.10. Srednje vrijednosti viskoznosti razrijeđenih otopina polimernih aditiva u baznom ulju

Zaključuje se da se dodatkom polimernih aditiva značajno povećava viskoznost (do 300%) baznog ulja. U pravilu do porasta viskoznosti dolazi porastom masenog prosjeka, ali iako i sastav (tj. sama topljivost) ima vidljiv utjecaj (**Slika 4.11.**). Na grafu nije prikazan uzorak **M8D77O15P0,05** jer ima veliko odstupanje od ostalih uzoraka i time narušava slaganje linearnost dobivenih podataka. Analiza s uzorkom prikazuje da je R^2 pravca brojčanog prosjeka (M_n) 0,54, a pravac masenog (M_w) prosjeka iznosi 0,40. Uklanjanjem navedenog uzorka dobiva se R^2 od 0,84 za brojčani prosjek i 0,90 za maseni.



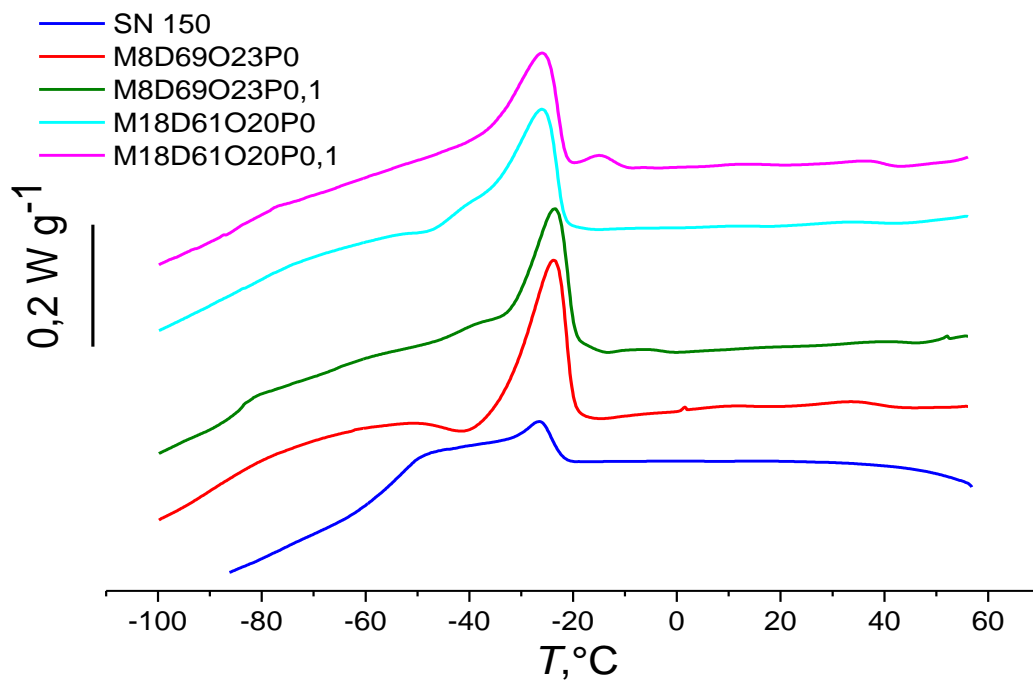
Slika 4.11. Brojčani (M_n) i maseni (M_w) prosjek polimernih aditiva u ovisnosti o viskoznosti razrijeđenih polimernih otopina

4.2.4. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

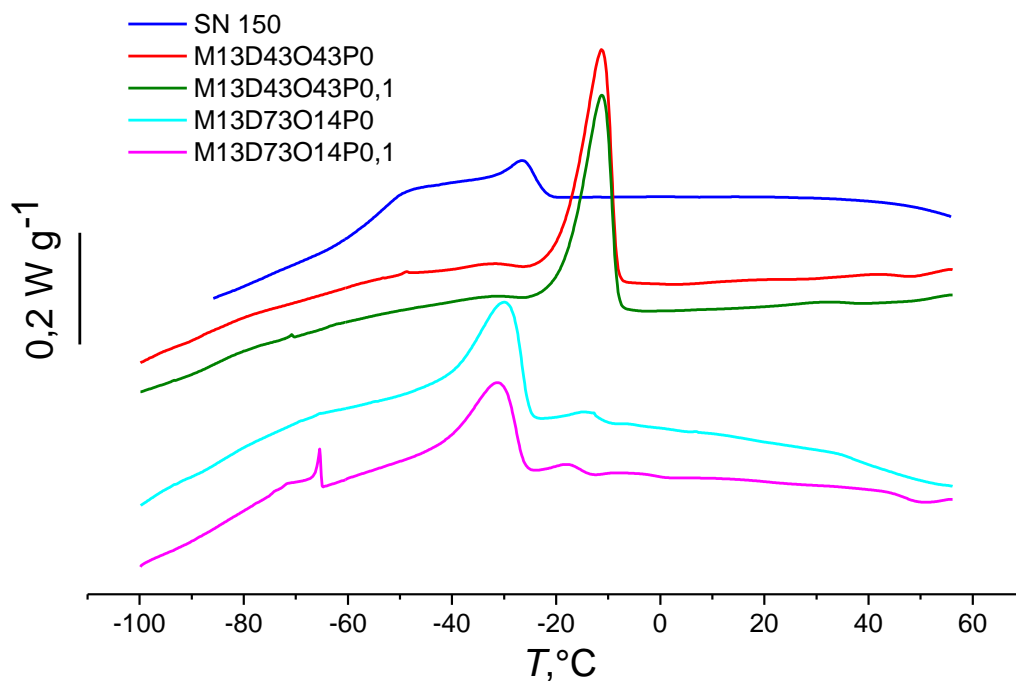
Kako bi se odredili fazni prijelazi i termodinamička svojstva pripremljenih aditiva koristila se tehnika diferencijalne pretražne kalorimetrije. Na **Slikama 4.12, 4.13., 4.14., 4.15., 4.16. i 4.17.** prikazani su termogrami za hlađenje i grijanje polimernih aditiva u temperaturnom području od -100 do 60 °C, brzinom promjene temperature od 10 °C min⁻¹ u atmosferi dušika. Korištene su 50 %-tne otopine polimernog aditiva u ulju.

Ispitan je utjecaj povećanja udjela MMA pri zadržavanju jednakog omjera DDMA/ODMA (3/1) u terpolimeru (**Slika 4.12.**). Povećanjem udjela MMA vrh kristalizacije se pomiče za -3 °C te se mijenja oblik vrha. Kod uzorka M8D69O23P0,1 smanjenjem masenog prosjeka (M_w) za 15

% (smanjenje molekulske mase zbog dodatka prijenosnika rasta lanca) dolazi do povećanja kristalne faze od 20 %.

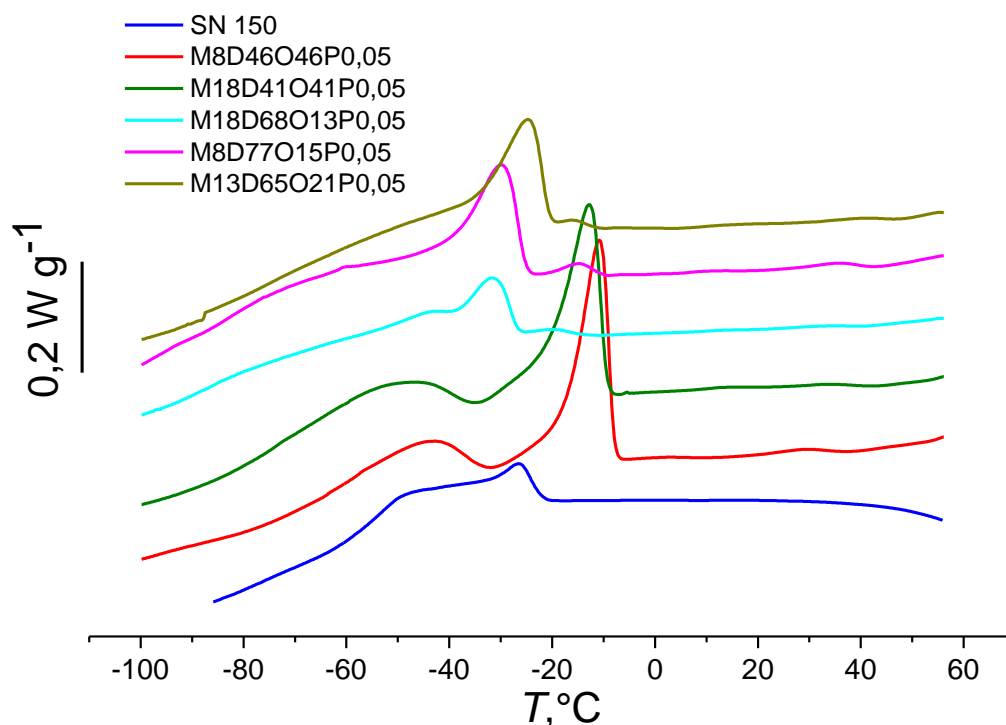


Slika 4.12. Krivulje hlađenja čistog ulja i pripremljenih polimernih aditiva s istim omjerom DDMA/ODMA (3/1)



Slika 4.13. Krivulje hlađenja čistog ulja i pripremljenih polimernih aditiva s istim udjelom MMA

Na **Slici 4.13.** prikazani su uzorci terpolimera koji u sastavu imaju konstantan udio MMA, a mijenja se omjer DDMA/ODMA: 1/1, 3/1, 5/1. Smanjenje omjera DDMA/ODMA vrh kristalizacije se pomiče prema višim temperaturama za 15 °C, a udio kristalne faze smanjuje (od 15 do 40 %). Kod uzorka M13D73O14P0,1 smanjenjem masenog prosjeka (M_w) za 10 % (smanjenje molekulske mase zbog dodatka prijenosnika rasta lanca) dolazi do smanjenja kristalne faze od 38 %.



Slika 4.14. Krivulje hlađenja čistog ulja i pripremljenih polimernih aditiva s udjelom PRL-a od 0,05 mas. %

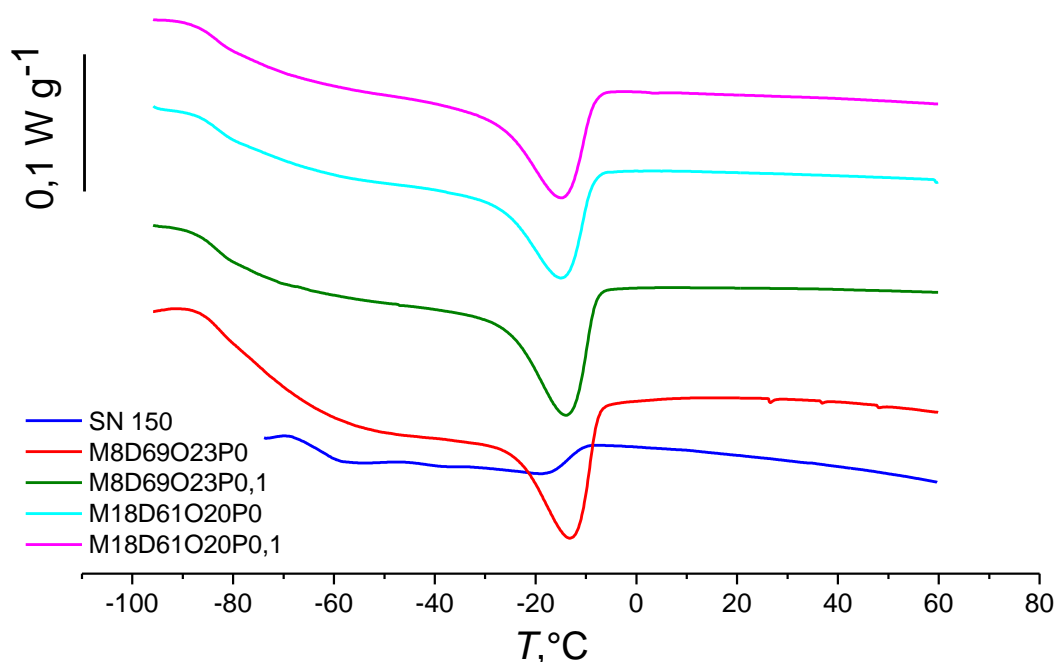
Uspoređujući uzorke s konstantnim udjelom MMA (M18D68O13P0,05 s M18D41O41P0,05 te M8D77O15P0,05 s M8D46O46P0,05), a različitim omjerom DDMA/ODMA možemo vidjeti da se smanjenjem omjera DDMA/ODMA vrh kristalizacije pomiče prema višim temperaturama za 19-20 °C. Uspoređujući uzorke s konstantnim omjerom DDMA/ODMA (M8D46O46P0,05 s M18D41O41P0,05, te M8D77O15P0,05 s M18D68O13P0,05), a različitim udjelom MMA možemo vidjeti da se povećanjem udjela MMA vrh kristalizacije pomiče za 1,7-1,9 °C prema nižim temperaturama.

Na **Slikama 4.15., 4.16., 4.17.** prikazani su termogrami grijanja polimernih aditiva i baznog ulja. Slično kao i kod hlađenja, iz prikazanih termograma mogu se vidjeti različiti intenziteti vrhova ovisno o polimernom uzorku.

Tablica 4.6. Temperature kristalizacije (T_c), početka ($T_{\text{početak}}$) i kraja (T_{kraj}) egzoternog vrha te specifična entalpija kristalizacije (ΔH)

	uzorak	$T_{\text{početak}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kraj}}, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c, \text{J g}^{-1}$
1	M8D69O23P0	-19,8	-33,6	-23,7	13,4
2	M8D69O23P0,1	-19,4	-33,8	-23,5	16,1
3	M18D61O20P0	-21,6	-38,4	-26,1	13,7
4	M18D68O13P0,05	-26,6	-41,6	-31,6	8,7
5	M8D46O46P0,05	-7,98 (-33,85)	-10,19 (-55,59)	-10,8 (-42,8)	16,62 (3,79)
6	M18D41O41P0,05	-9,36 (-36,7)	-21,6 (-59,75)	-12,7 (-46,6)	17,28 (3,34)
7	M8D77O15P0,05	-25,09 (-10,53)	-41,42 (-20,7)	-29,9 (-14,8)	15,24 (0,7)
8	M13D73O14P0,1	-26,16 (0,64)	-43,78 (-12,03)	-26,2 (-13,8)	11,58 (0,49)
9	M13D43O43P0	-8,34	-19,32	-11,3	21,86
10	M13D73O14P0	-25,17 (-3,5)	-43,88 (-8,72)	-25,2 (-10,9)	18,62 (0,68)
11	M13D43O43P0,1	-8,19 (-10,24)	-19,02 (-18,99)	-11,3 (-14,7)	19,50 (0,5)
12	M18D61O20P0,1	-21,48	-38,38	-26,1	12,57
13	M13D65O21P0,05	-20,37	-36,40	-24,7	13,96

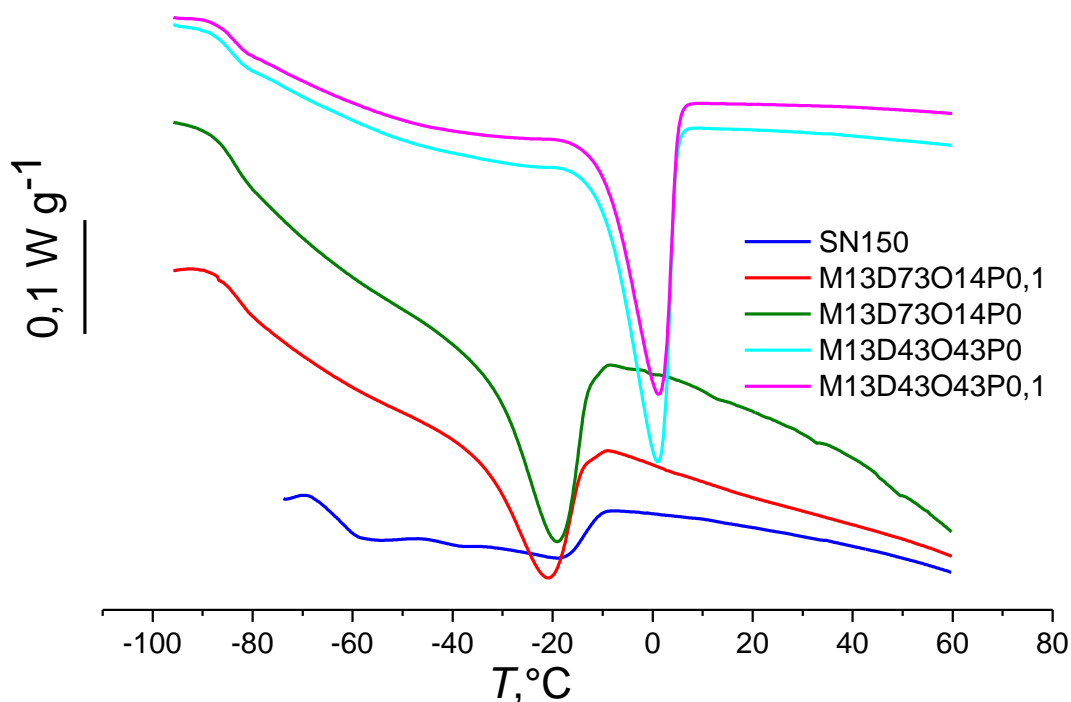
*Temperature u zagradama predstavljaju temperature vrhova manjeg intenziteta



Slika 4.15. Krivulje grijanja čistog ulja i pripremljenih polimernih aditiva s istim omjerom DDMA/ODMA (3/1)

Iz **Slike 4.15.**, gdje su prikazane krivulje zagrijavanja za uzorke s jednakim omjerom DDMA / ODMA od (3/1), može se vidjeti da povećanjem udjela MMA ne dolazi do značajnije

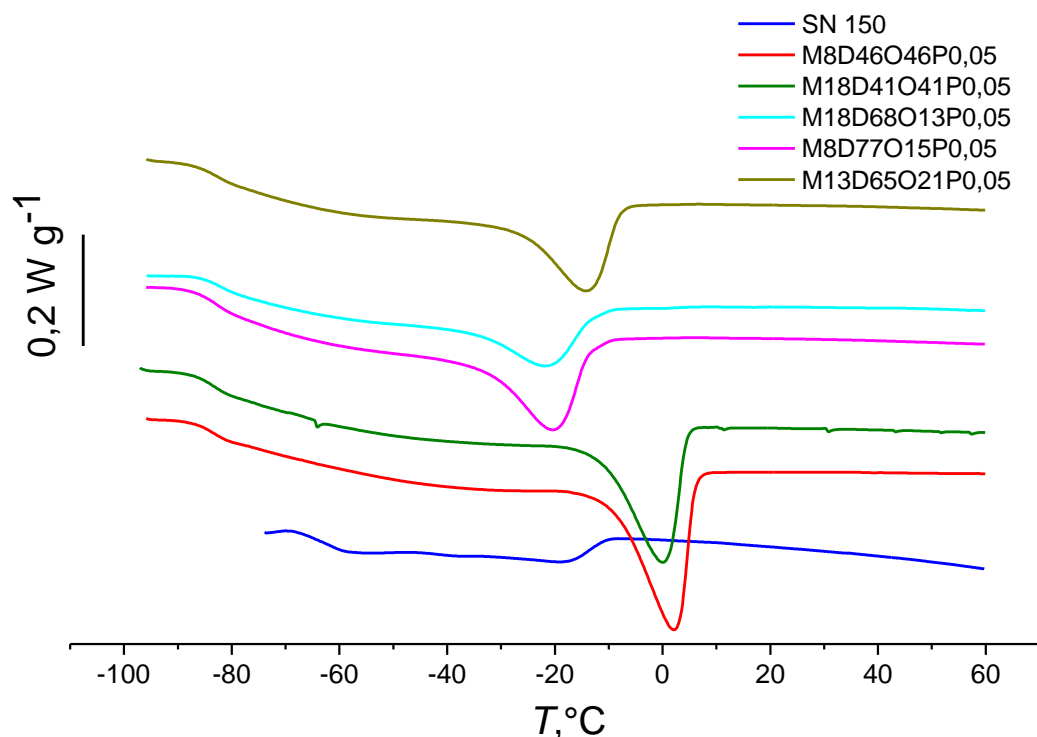
promjene oblika u vrhovima taljenja. Kod uzoraka s manjim udjelom MMA može se vidjeti da je nastao (za 7,3 %) veći udio kristala nego sa većim udjelom MMA. Kod uzoraka s manjim udjelom MMA vidi se da je vrh taljenja za uzorak s dodanim PRL-om pomaknut za 2 °C prema nižim temperaturama dok uzorci s većim udjelom MMA imaju vrh pri približno sličnim temperaturama (M18D61O20P0 pri -5,7; M18D61O20P0,1 pri -5,4 °C).



Slika 4.16. Krivulje grijanja čistog ulja i pripremljenih polimernih aditiva s jednakim udjelom MMA

Na **Slici 4.16.** prikazane su krivulje grijanja za uzorke s konstantnim udjelom MMA. Osim što su vidljive značajne promjene u obliku vrhova krivulja, prema podacima danim u **Tablici 4.7.** vidi se da su im i površine različite, tj. da je kod uzoraka s omjerom DDMA/ODMA (1/1) površina duplo veća od površina za uzorke s omjerom (5/1). Kod uzoraka s omjerom DDMA/ODMA (5/1) vrhovi signala su za 16 °C pomaknuti prema nižim temperaturama. Ako se uspoređuju uzorci jednakih sastava vidi se da uzorci kojima je dodan PRL imaju nešto manju površinu, tj. manji udio kristalne faze.

Uzorci prikazani na **Slici 4.17.** sa jednakim omjerom DDMA/ODMA (1/1), ali različitim udjelom MMA imaju sličan oblik krivulje, a endotermni vrh uzorka M18D41O41P0,05 pomaknut je za nešto više od 1,5 °C prema nižim temperaturama. Kod uzoraka kojima je omjer DDMA/ODMA (5/1) dolazi do pomicanja endoternog vrha prema nižim temperaturama u odnosu na uzorke s omjerom (1/1). Vidi se da kod uzorka M18D68O13P0,05 dolazi do stvaranja manjeg udjela kristala dok se smanjenjem udjela MMA površina poveća za 21 % u odnosu na M18D68O13P0,05.



Slika 4.17. Krivulje grijanja čistog ulja i pripremljenih polimernih aditiva s udjelom PRL-a od 0,05 mas. %

Tablica 4.7. Temperature taljenja (T_m), početka ($T_{\text{početak}}$) i kraja (T_{kraj}) egzotermnog vrha te specifična entalpija taljenja (ΔH)

	uzorak	$T_{\text{početak}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kraj}}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{J g}^{-1}$
1	M8D69O23P0	-28,1	-7,5	-2,8	-24,6
2	M8D69O23P0,1	-28,3	-8,0	-5,2	-18,8
3	M18D61O20P0	-30,0	-8,6	-5,7	-16,2
4	M18D68O13P0,05	-40,4	-12,7	-8,6	-14,0
5	M8D46O46P0,05	-10,4	6,0	9,1	-23,7
6	M18D41O41P0,05	-12,8	4,5	7,2	-21,8
7	M8D77O15P0,05	-35,9	-13,4	-8,6	-17,7
8	M13D73O14P0,1	-33,6	-13,8	-9,4	-8,2
9	M13D43O43P0	-11,3	4,7	7,2	-23,4
10	M13D73O14P0	-31,6	-12,7	-9,0	-10,9
11	M13D43O43P0,1	-11,2	5,0	7,4	-21,7
12	M18D61O20P0,1	-29,8	-8,4	-5,4	-14,5
13	M13D65O21P0,05	-28,5	-7,9	-5,2	-16,5

Iz **Slika 4.13.** i **4.16.** može se vidjeti da uzorci sa najvećim udjelom MMA najviše pridonose smanjenju temperature taljenja. Povećanjem udjela MMA smanjuje se udio kristalne faze, a time i temperatura kristalizacije. Ako je udjel MMA nepromjenjiv, pokazuje se da uzorci s

većim udjelom DDMA/ODMA (5/1) imaju veći pomak vrhova prema nižim temperaturama. Na **Slikama 4.12. i 4.15.** vidi se da uzorci s konstantnim omjerom DDMA/ODMA od 3/1 imaju podjednake vrijednosti temperatura vrhova (oko 24 i 26 °C u procesu hlađenja te 3 i 5 °C u procesu grijanja).

4.3. MODELIRANJE SVOJSTAVA POLIMERNIH ADITIVA

Za modeliranje svojstava iz čega proizlazi i područje primjene polimernih aditiva koristili su se podaci dobiveni karakterizacijom sintetiziranih polimera. Za analizu u programu *Design Expert* kao dvije od tri ulazne varijable koristili su se molarni omjeri monomera navedeni u planu pokusa, a treća varijabla se mijenjala. Treća varijabla bili su podaci koncentracije PRL-a i dobiveni podaci molekulske mase (M_n i M_w). Izlazne varijable bile su vrijednosti viskoznosti, temperature kristalizacije i specifična entalpija kristalizacije (**Tablica 4.8.**). Kombinacijom različitih ulaznih i izlaznih varijabli dobili su se signifikantni empirijski modeli između ulaznih i izlaznih varijabli koji su prikazani na **Slikama 4.18., 4.20., 4.22., 4.24., 4.26.** Na **Slikama 4.19., 4.21., 4.23., 4.25., 4.27.** prikazani su 3D prikazi odgovarajućih modela. Crvene točke na slikama predstavljaju eksperimentalne podatke.

U primjeru prikazanom na **Slikama 4.19 i 4.20.** prikazan je model za ulazne varijable udjel MMA, omjer DDMA/ODMA i koncentracija PRL-a, dok je izlazna varijabla bila temperatura kristalizacije. Pogreška ovog modela iznosi 1,56 %.

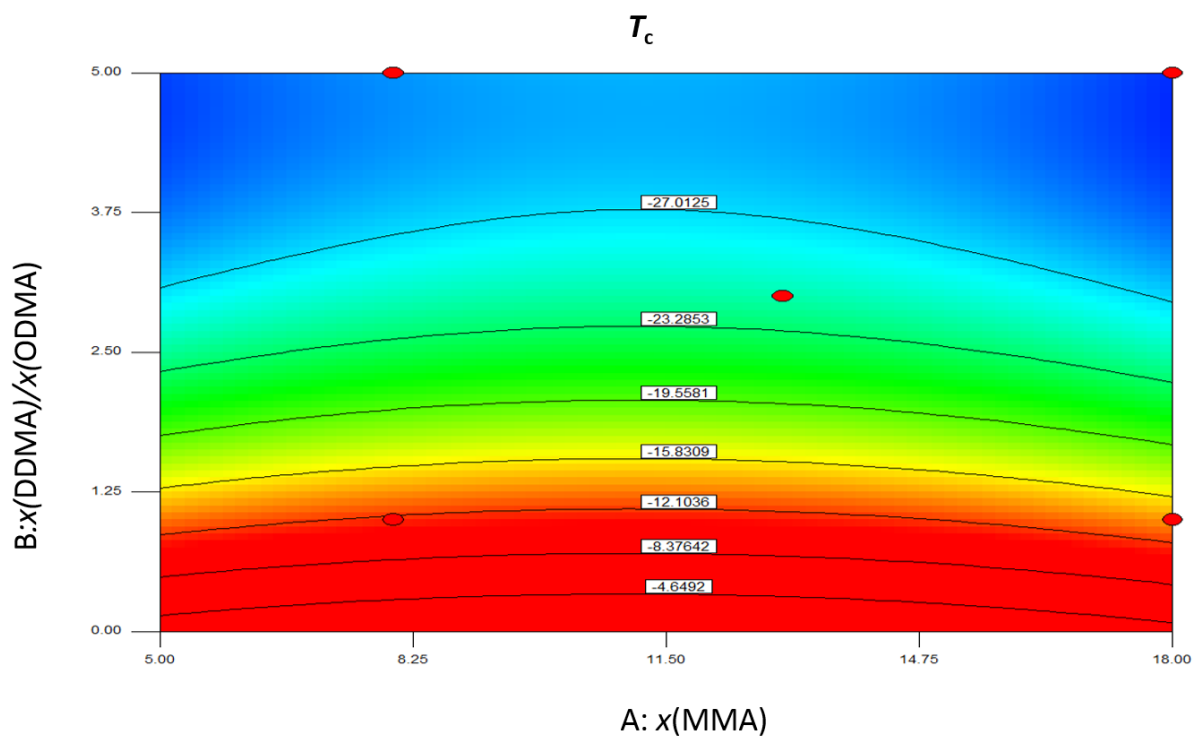
Razvijeni empirijski matematički model s kodiranim parametrima dan je izrazom:

$$T_c = 1,131 \times 10^7 + 146,37 A - 745,60 B + 1,12 \times 10^7 C + 0,050 AB + 72,50 AC - 362,50 BC - 1,45 A^2 + 4,90 B^2 - 2,733 \times 10^6 C^2$$

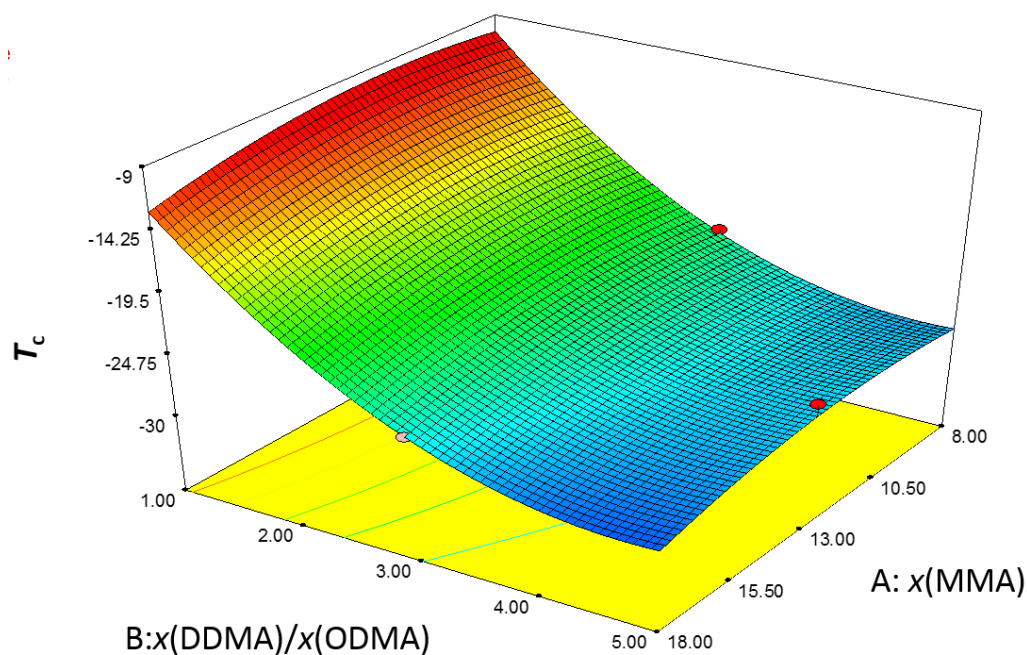
Empirijski matematički model sa stvarnim vrijednostima parametara dan je izrazom:

$$T_c = -6,76 + 1,27 A - 11,47 B - 50,1 C + 5,0 \cdot 10^{-3} AB + 0,2 AC - 2,5 BC - 0,06 A^2 + 1,2 B^2 - 520,0 C^2$$

gdje je T_c temperatura maksimuma kristalizacije, a oznake A, B i C predstavljaju varijable procesa (A – x(MMA), B – x(DDMA/ODMA), C – mas.% PRL). Na temelju dobivenog empirijskog modela određen je utjecaj pojedinih varijabli i njihovih međudjelovanja.



Slika 4. 18. Konturni prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu MMA i omjeru DDMA/ODMA



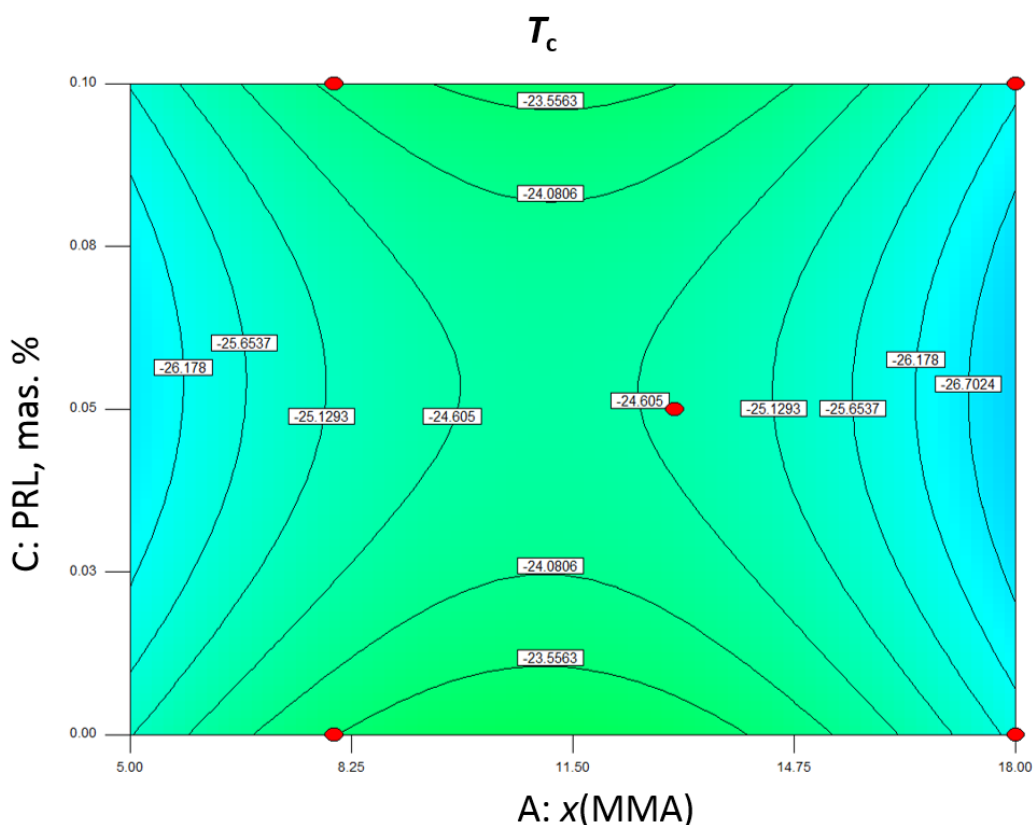
Slika 4. 19. 3D prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu MMA i omjeru DDMA/ODMA

Na **Slici 4.18. i 4.19.** prikazan je konturni i 3D prikaz modela ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu MMA i omjeru DDMA/ODMA. Na grafu se može vidjeti da se povećanjem molarnog omjera DDMA/ODMA pomičemo prema nižim temperaturama kristalizacije. Molarni udio MMA, prema modelu, u graničnim vrijednostima daje podjednake

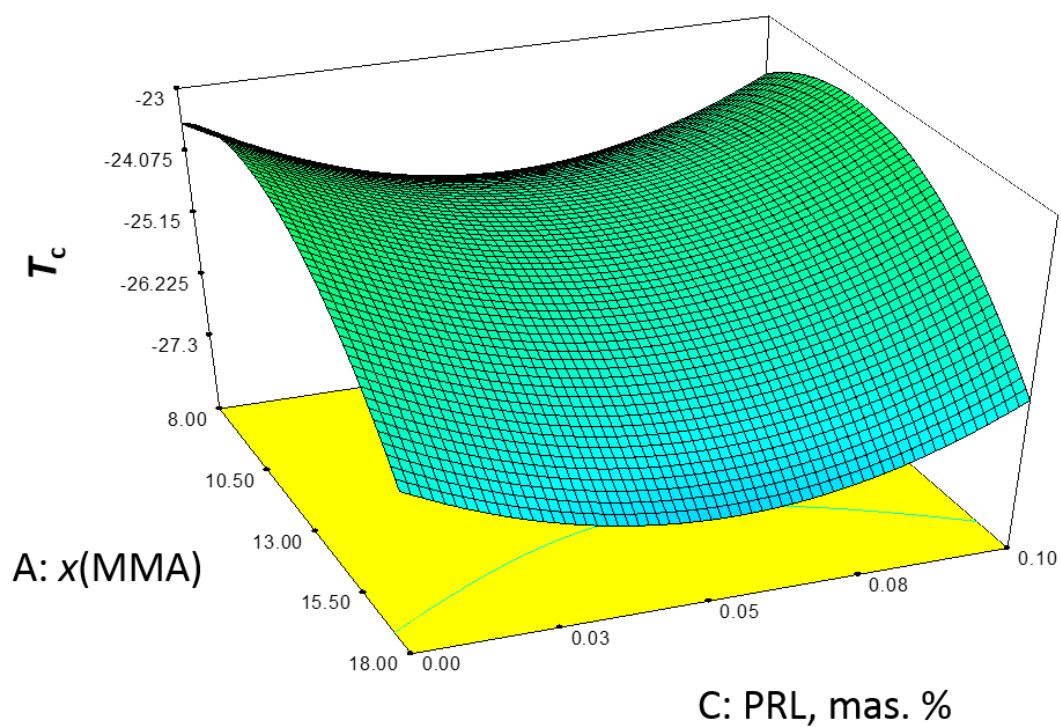
vrijednosti. Prema ovom modelu, smanjenjem molarnog omjera DDMA/ODMA dolazi do povišenja temperature kristalizacije što je vrlo vjerojatno jer povećanjem udjela ODMA (dugolančanog monomera) će sniženjem temperature prije doći do kristalizacije.

Na **Slikama 4.20. i 4.21.** je prikazan isti model ovisnosti temperature kristalizacije, ali sada prikazan u ovisnosti o ulaznim varijablama: maseni udio PRL-a i molarni udio MMA. Vidljivo je u ovom primjeru da se podaci nalaze u uskom području temperatura kristalizacije od 24 od 27 °C. Prema ovom modelu, za srednje udjele MMA i sa srednjim udjelom PRL-a (0,05 mas. %) došlo bi se u područje nešto nižih temperatura kristalizacije. Zaključuje se da se promjenom udjela MMA, a u zadanim granicama sa odgovarajućim udjelom PRL-a ne bi značajnije utjecalo na temperature kristalizacije.

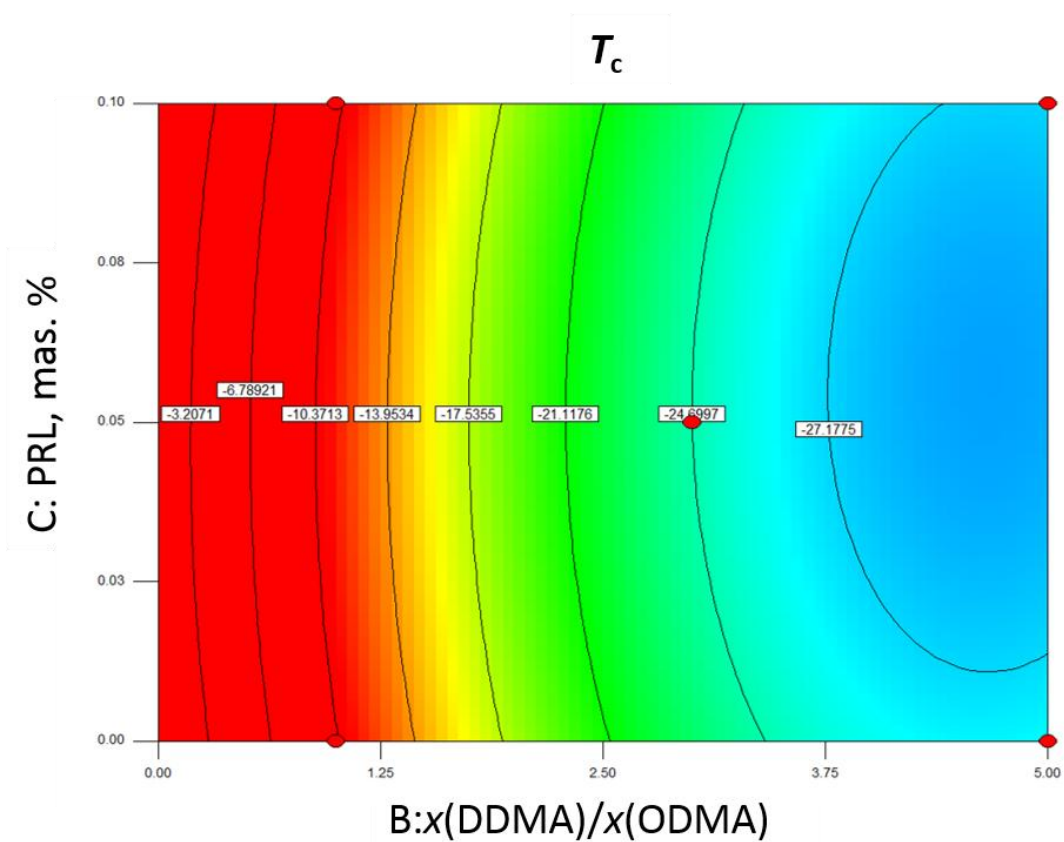
Na **Slikama 4.22. i 4.23.** prikazan je isti model kao i u prethodna dva primjera, ali sad u ovisnosti temperature kristalizacije o molarnom omjeru DDMA/ODMA te o koncentraciji PRL. U ovom slučaju možemo vidjeti da se povećanjem omjera DDMA/ODMA temperatura kristalizacije pomiče prema nižim temperaturama.



Slika 4. 20. Konturni prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu MMA i udjelu PRL-a



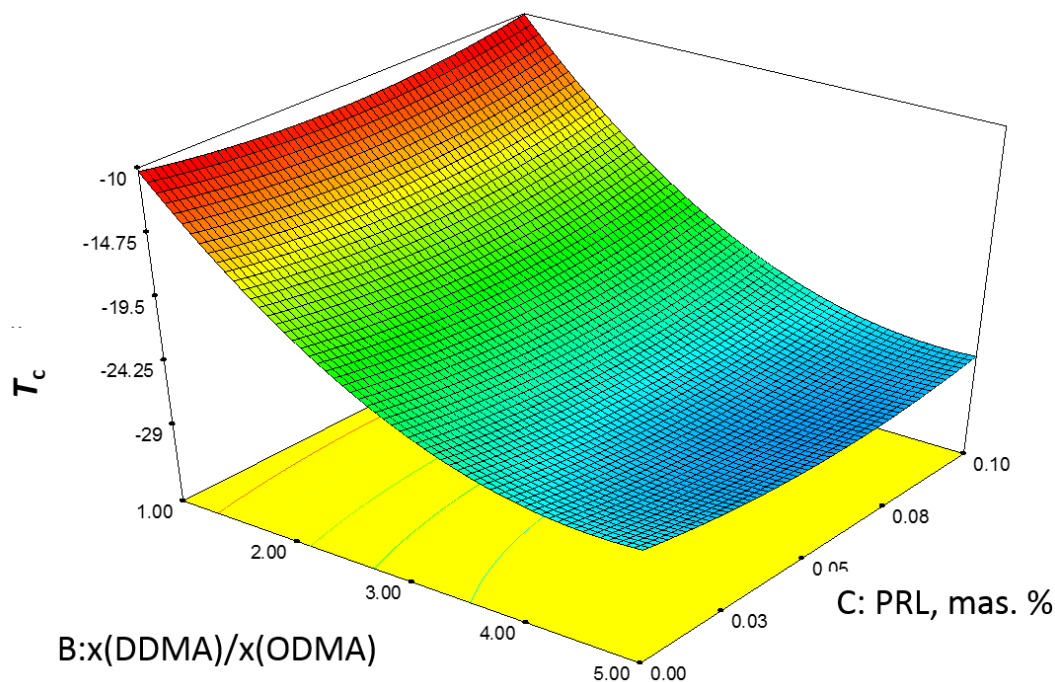
Slika 4. 21. 3D prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o udjelu MMA i udjelu PRL-a



Slika 4. 22. Konturni prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o omjeru DDMA/ODMA i udjelu PRL-a

Tablica 4. 8. Ulazne i izlazne varijable primijenjene pri modeliranju

Uzorak	ULAZ					IZLAZ		
	stalne varijable		mijenjane varijable					
	$x(\text{MMA})$, mol. %	$x(\text{DDMA})/x(\text{ODMA})$	M_w , kg/mol	M_n , kg/mol	PRL, %	v_{sr} , $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	T_c , °C	ΔH , J g^{-1}
M8D69O23P0,1	8	3	220	135	0,1	17,6000	-23,700	13,38
M8D69O23P0	8	3	75	144	0	19,8000	-23,500	16,13
M18D61O20P0	18	3	75	140	0	34,9000	-26,100	13,69
M18D68O13P0,05	18	5	147,5	161	0,05	32,3000	-31,600	8,72
M8D46O46P0,05	8	1	147,5	178	0,05	34,5000	-10,800	16,62
M18D41O41P0,05	18	1	147,5	190	0,05	33,5000	-12,700	17,28
M8D77O15P0,05	8	5	147,5	96	0,05	49,2000	-29,900	15,24
M13D73O14P0,1	13	5	220	135	0,1	19,6000	-26,200	11,58
M13D43O43P0	13	1	75	154	0	20,6000	-11,300	21,86
M13D73O14P0	13	5	75	151	0	49,0000	-25,200	18,62
M13D43O43P0,1	13	1	220	160	0,1	50,6000	-11,300	19,5
M18D61O20P0,1	18	3	220	143	0,1	35,3000	-26,100	12,57
M13D65O21P0,05	13	3	147,5	150	0,05	0,0000	-24,700	13,96



Slika 4. 23. 3D prikaz ovisnosti temperature kristalizacije o omjeru DDMA/ODMA i udjelu PRL-a

U primjeru prikazanom na **Slikama 4.24 i 4.25.** prikazan je model za ulazne varijable udjela MMA i omjera DDMA/ODMA i M_n , dok je kao izlazna varijabla bila viskoznost 5 %-tnih otopina polimernog aditiva. Pogreška ovog modela iznosi 2,28 %.

Razvijeni empirijski matematički model s kodiranim parametrima dan je izrazom:

$$v_{sr} = 19,80 - 0,27 A - 0,089 B + 5,60 C + 1,76 AB + 2,20 AC + 0,64 BC - 2,56 A^2 - 2,47 B^2 + 15,61 C^2$$

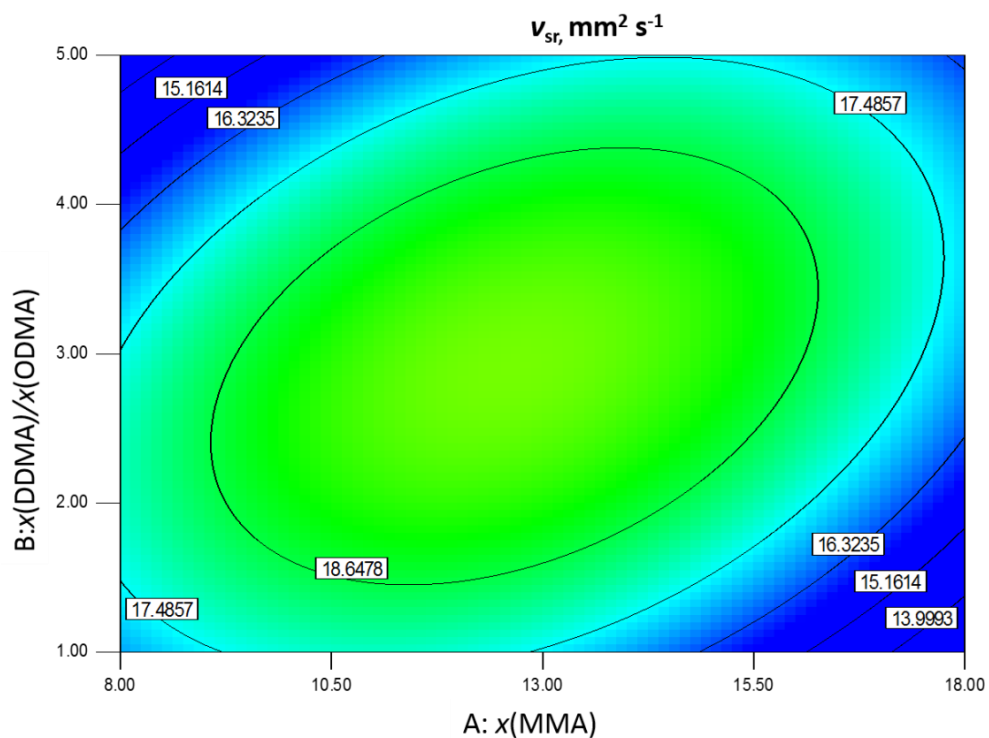
Empirijski matematički model sa stvarnim vrijednostima parametara dan je izrazom:

$$v_{sr} = 71,44478 + 1,18354 A + 0,72271 B - 0,89093 C + 0,17565 AB + 6,07390 \times 10^{-3} AC + 4,43892 \times 10^{-3} BC - 0,10230 A^2 - 0,61759 B^2$$

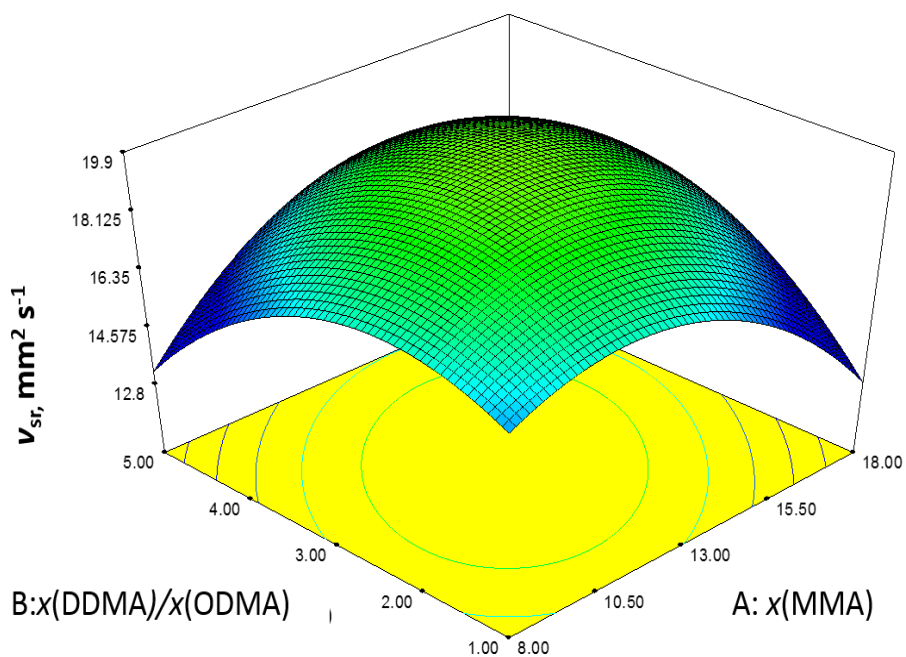
gdje je v_{sr} viskoznost razrijeđenih otopina polimernog aditiva u ulju, a oznake A, B i C predstavljaju varijable procesa (A – $x(\text{MMA})$, B – $x(\text{DDMA/ODMA})$, C – mas.% PRL). Na temelju dobivenog empirijskog modela određen je utjecaj pojedinih varijabli i njihovih međudjelovanja.

Sa **Slika 4.24. i 4.25.** može se vidjeti da područje viskoznosti u danim granicama ulaznih varijabli nije široko. Maksimum vrijednosti viskoznosti dobiva se za molarni omjer DDMA/ODMA = 3 i molarni udjel MMA od 13 %. Na **Slikama 4.26. i 4.27.** vidi se da je obuhvaćeno veće područje u zadanim granicama ulaznih varijabli. Problem kod ovog primjera je to što ukazuje da se viskoznost povećava u slučajevima povećanja molekulske

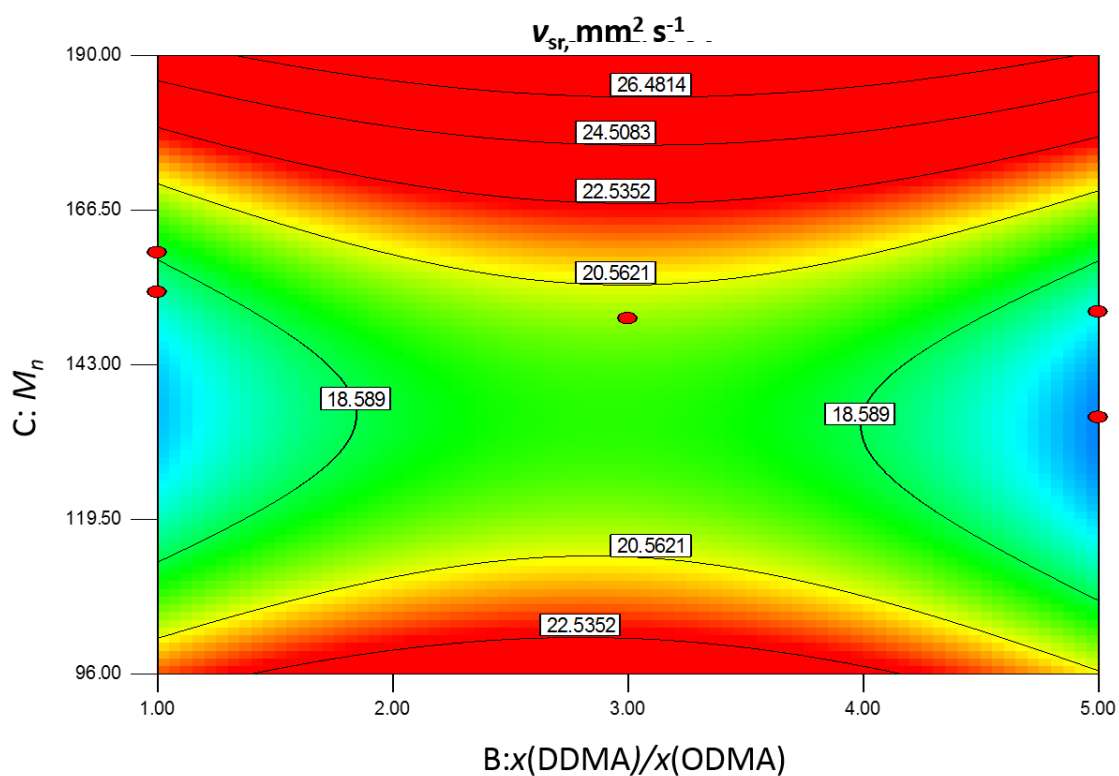
mase, ali i njenim smanjenjem što nije vjerojatno, ali ipak može biti posljedica promjene sastava polimera.



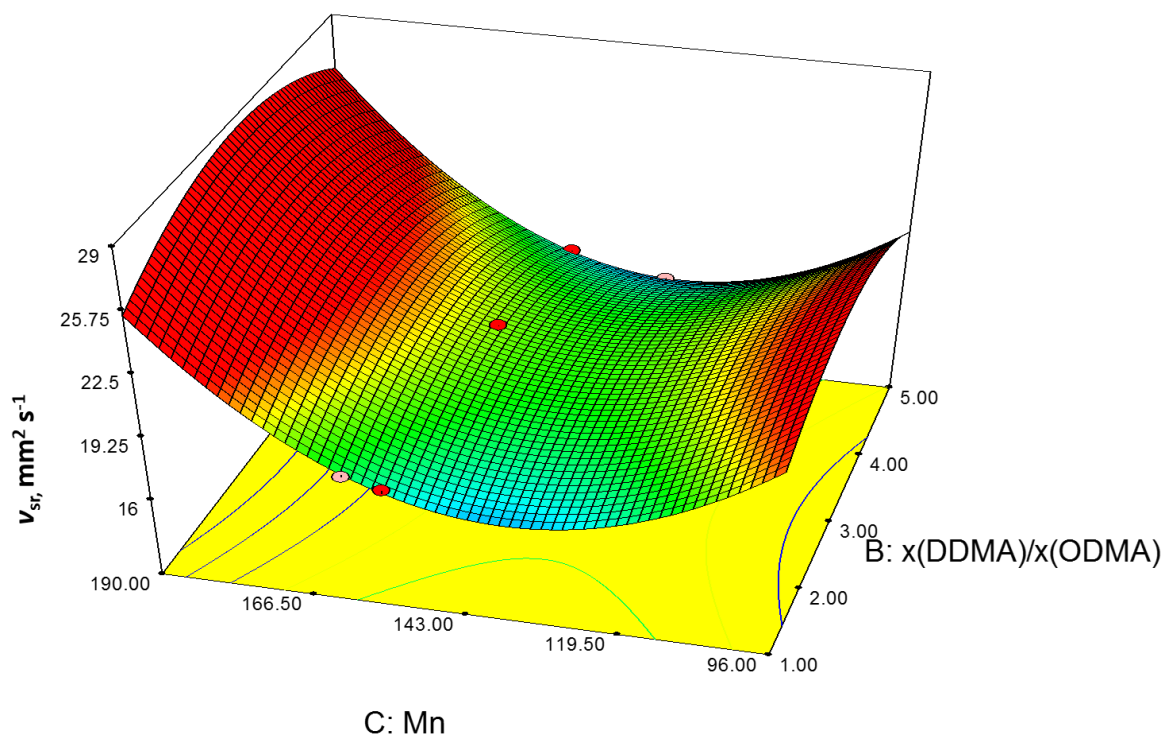
Slika 4. 24. Konturni prikaz ovisnosti viskoznosti o udjelu MMA i omjeru DDMA/ODMA



Slika 4. 25. 3D prikaz ovisnosti viskoznosti o udjelu MMA i omjeru DDMA/ODMA



Slika 4. 26. Konturni prikaz ovisnosti viskoznosti o M_n i omjeru DDMA/ODMA



Slika 4. 27. 3D prikaz ovisnosti viskoznosti o M_n i omjeru DDMA/ODMA

5. ZAKLJUČAK

Terpolimerni aditivi dobiveni su radikalskom polimerizacijom tri metakrilatna monomera u otopini mineralnog baznog ulja, pri izotermnim uvjetima u šaržnom reaktoru. Sinteze su se provele prema planu pokusa dobivenom u programu *Design Expert*. Promjena viskoznosti reakcijskih smjesa pratila se pomoću okretnog momenta miješala. Sastav smjese različito utječe na porast viskoznosti. Povećanjem udjela MMA u terpolimeru utječe na povećanje brzina kemijske reakcije, a smanjenjem omjera DDMA/ODMA usporava kemijsku reakciju.

$^1\text{H-NMR}$ analizom spektara polimerizacijskih šarži utvrđene su vrlo visoke (97,0 do 99,5 %) konverzije monomera u polimere. S dodatkom prijenosnika rasta lanca, u pravilu dobiva se nešto veća konverzija nego bez prijenosnika. To je vjerojatno posljedica drugačijeg kemizma u usporedbi s kemizmom sinteza bez PRL-a. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopijom također se odredio i sastav pojedinih terpolimera. Rezultati su pokazali da postoji razlika između teorijskih i eksperimentalnih udjela što se može objasniti sustavnom pogreškom prilikom određivanja udjela MMA iz $^1\text{H-NMR}$ spektra. Moguće je i da smanjenjem udjela dugolančanih monomera (DDMA; ODMA) dolazi do veće vjerojatnosti ugradnje MMA u polimernu molekulu ili da je prilikom povećanja udjela MMA u polimeru njegov signal u NMR-u veći i time manja pogreška prilikom određivanja udjela.

Prema rezultatima kromatografije isključenja prema veličini dobilo se da se dodavanjem PRL-a smanjuje „rame“ na krivulji raspodjele molnih masa (manje izražen gel-efekt), tj. da se dobivaju aditivi s ujednačenijom raspodjelom molekulskih masa. Takav aditiv ima bolja fizikalna i kemijska svojstva što olakšava odabir aditiva za odgovarajuću primjenu.

Mjerenjem viskoznosti 5 %-tnih razrijeđenih otopina pokazalo se da se dodatkom polimera, zbog njegove velike molekulske mase, znatno povećava viskoznost otopine - do 300 % u odnosu na čisto ulje. Također, ovisno o molarnoj masi i topljivosti polimernih aditiva u mineralnom ulju dolazi do manjeg ili većeg porasta viskoznosti polimernih otopina.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određivali su se fazni prijelazi, tj. temperature kristalizacije odnosno taljenja kokristala parafina iz ulja i polimernog aditiva. Pokazalo se da dodatkom polimernih aditiva za snižavanje tecišta u odnosu na čisto ulje dolazi do pomaka temperature kristalizacije prema nižim odnosno višim vrijednostima ovisno o sastavu polimernog aditiva. Uzorci sa najvećim udjelom MMA najviše pridonose smanjenju temperature taljenja. Povećanjem udjela MMA smanjuje se udio kristalne faze, a time i temperatura kristalizacije. Ako je udjel MMA nepromjenjiv, pokazuje se da uzorci s većim udjelom DDMA/ODMA (5/1) imaju veći pomak vrhova prema nižim temperaturama.

Optimiranje svojstava polimernih aditiva provelo se pomoću programa *Design Expert*. U programu su mijenjane ulazne i izlazne varijable (M_n i M_w , viskoznost, temperatura kristalizacije, udio MMA, koncentracija PRL-a, omjer DDMA/ODMA). Važećim modelima moguće je odrediti međuovisnost sastava i primjenskih značajki polimernih aditiva. Iz konturnih i 3D grafova temperature i viskoznosti u ovisnosti o molarnim udjelima monomera i/ili PRL-u (brojčanom (M_n) prosjeku molekulskih masa) moguće je odrediti područja primjene polimernih aditiva. Budući da je cilj ovog rada bilo odrediti kako polimeri utječu na tecište, gledala su se područja nižih temperatura kristalizacije prikazano u plavoj boji. Također, gledala su se i područja manjih viskoznosti kako velike vrijednosti viskoznosti ne bi utjecale na primjenska svojstva polimernih aditiva namijenjenih za snižavanje tecišta.

6. LITERATURA

1. L. R. Rudnick; Lubricant additives: chemistry and applications, CRC Press, 2009.
2. Z. Janović, A. Jukić, E. Vidović, J. Romano, A. Barišić, M. Picek; Snižavala stiništa mazivih ulja na temelju kopolimera alkil-metakrilata i stirena; Goriva i maziva; 45, 3: 143-163, 2006.
3. Z. Janović; Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
4. Wang SL, Flamberg A, Kikabhai T., Select the optimum pour point depressant. Hydrocarbon Processing; 78:2, 1999.
5. https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwijoDNmK7JAhUBpiwKHa6HCfAQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ina.hr%2FUseDocsImages%2Fstl%2FHrv%2FINA_Bazno_ulje_150.pdf&usg=AFQjCNGppfiWQ2qzdPDtHOgLDegxHfwSRA&sig2=3YbrKwL6QhnroNQFhMk4lg&bvm=bv.108194040,d.bGg (pristup stranici 26. studenog 2015.)
6. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w400201?lang=en®ion=HR> (pristup stranici 15. listopada 2015.)
7. T. Furuncuoglu, I. Ugur, I. Degirmenci, V. Aviyente; Role of chain transfer agents in free radical polymerization kinetics, Macromolecules, Vol. 43, No. 4, (2010); 1823-1835
8. <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Bruker-Avance-600-MHz-NMR-spektrometar> (pristup 24. studenog 2015.)
9. I. Šoljić-Jerbić, Kemija prirodnih i sintetskih polimera Dio III. Kemija sintetskih polimera, Interna skripta za studente, FKIT, Zagreb, 2013.
10. Katalog opreme Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije; Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
11. E. G. Bajsić, Polimerni inženjerski materijali; interna skripta, FKIT, Zagreb and applications, CRC Press, 2009.

POPIS SIMBOLA I KRATICA

SIMBOLI:

C	konstanta viskozimetra
dQ	toplinski tok
dT	temperaturna razlika
M_n	brojčani prosjek molekulskih masa
M_w	maseni prosjek molekulskih masa
R	toplinski otpor ćelije
T	vrijeme protjecanja otopine kroz viskozimetar
x	molni udio
x_F	molni udio monomera (MMA) u polimeru
ν	viskoznost otopine

KRATICE:

$^1\text{H-NMR}$	nuklearna magnetna rezonancija jezgre
DDMA	dodecil-metakrilat
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
GPC/SEC	kromatografija isključenja prema veličini
MMA	metil-metakrilat
n-DDM	n-dodecil-merkaptan
ODMA	oktadecil-metakrilat
PAMA/PMA	polialkil-metakrilat
PRL	prijenosnik rasta lanca
ST	snižavalo tecišta
WIF	faktor međudjelovanja parafina (engl. <i>Wax interaction factor</i> ,)

Lucija Lovreškov

OSOBNİ PODACI:

Ime i prezime: Lucija Lovreškov
Adresa: Kuće, Tomacova 47
10419 Vukovina
E-mail adresa: luce.lovre@gmail.com
Datum rođenja: 2. svibnja 1991.

RADNO ISKUSTVO:

Studen 12. – prosinac 15. studenski poslovi

ŠKOLOVANJE:

rujan 13. – prosinac 15. **Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**
Marulićev trg 19, Zagreb
Diplomski studij: **Kemijsko inženjerstvo**
Smjer: **Kemijsko procesno inženjerstvo**
rujan 10. – rujan 13. **Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**
Bacc. ing. chem. ing
rujan 06.- lipanj 10. Gimnazija Velika Gorica, Velika Gorica
Srednja škola Ulica kralja S. Tomaševića 21

ZNANJA I VJEŠTINE:

engleski (odlično), njemački (osnovno), korejski (osnovno)
Word, Excel, PowerPoint

AKTIVNOSTI:

Rektorova nagrada, lipanj 2015.
sudjelovanje na Susretu mladih kemijskih inženjera
tečaj korejskog jezika, amatersko bavljenje plesom